

HELVETICA PHYSICA ACTA

SOCIETATIS PHYSICAE HELVETICAE
COMMENTARIA PUBLICA

VOLUMEN XXXII

FASCICULUS PRIMUS

BASILEAE • IN AEDIBUS BIRKHAUSER
MCMLIX

P. HUBER

Physik. Anstalt der Universität
Basel

J. ROSSEL

Inst. de Physique de l'Université
Neuchâtel

A. MERCIER

Physik. Institut der Universität
Bern

A. PERRIER

Institut de Physique de
l'Université
Lausanne

P. SCHERRER

Physikalisches Institut der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

J. WEIGLE

Institut de Physique de
l'Université
Genève

Redaktor: Prof. Dr. M. FIERZ

Physikalische Anstalt der Universität Basel, Klingelbergstrasse 82

Die HELVETICA PHYSICA ACTA sind Eigentum der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft. Sie erscheinen jährlich in 6—8 Heften.

Die *Manuskripte* sind zu senden an Herrn Prof. Dr. M. Fierz in Basel. Die Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) müssen spätestens 4 Wochen vor Erscheinen des betreffenden Heftes bei der Redaktion sein. Sie erscheinen in der Regel in der Reihenfolge des Eingangs bei der Redaktion. Die Autoren erhalten 50 Separatabzüge unentgeltlich.

Abonnementspreise: In der Schweiz Fr. 52.—, im Ausland SFr. 64.—.

Einzelhefte: SFr. 14.—.

Die Bestellungen sind an die Buchhandlungen oder an den BIRKHÄUSER VERLAG in Basel zu richten.

Les HELVETICA PHYSICA ACTA sont propriété de la Société Suisse de Physique et paraissent chaque année en 6—8 fascicules.

Les manuscrits sont à envoyer à M. le professeur Dr. M. Fierz à Bâle. Les mémoires, qui ne doivent pas dépasser 32 pages d'impression, doivent parvenir à la rédaction au plus tard 4 semaines avant la date fixée pour la publication. Dans la règle, ils paraissent dans l'ordre d'arrivée à la rédaction. Les auteurs reçoivent gratuitement 50 tirés à part.

Prix d'abonnement: Fr. 52.— pour la Suisse, SFr. 64.— pour l'étranger.

Le prix de *chaque fascicule séparé* est de Frs. 14.—.

Adresser les commandes aux libraires ou aux ÉDITIONS BIRKHÄUSER à Bâle.

Die HELVETICA PHYSICA ACTA können in folgenden Ländern bei der Post bezogen werden:

Italien

Dänemark

Luxemburg

Portugal

Norwegen

Belgien

Finnland

Schweden

Holland

Über die Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Leitungsvorgänge in Halbleitern

von W. Czaja *)

(20. XII. 58)

Summary: The thermodynamic theory of irreversible processes is applied to conduction phenomena in semiconductors. The principle of minimum entropy-production in a stationary state of a system is discussed under most general conditions. It is assumed to have an unequal number of even and odd forces with additional conditions between these forces. Some isothermal as well as non isothermal effects are calculated: general equations governing the behaviour of the isothermal p - n -junction are derived and the heat conductivity of a homogenous semiconductor under various conditions is calculated. Further applications of the theory are discussed.

1. Einleitung

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass eine konsequente Anwendung der Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse geeignet ist, die Leitungsvorgänge in Halbleitern in sehr allgemeiner Art zu beschreiben. Insbesondere ist es das Ziel dieser Untersuchungen, eine – auch vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse – klare Formulierung des Problems und des verwendeten Modells zu geben. Wir werden uns eingehend mit den stationären Zuständen befassen und sehen, dass sich dieser mit der thermodynamischen Methode leicht formulierbare Begriff als sehr nützlich erweist. Unseren Rechnungen legen wir als Modell einzig die Vorstellung des Elektronen-Löcher-Gases zugrunde. Alles weitere folgt dann aus dem Formalismus der Thermodynamik irreversibler Prozesse.

Vor allem TAUC^{1) 2)} und PRICE^{3) 4) 5)} haben eine Reihe von Arbeiten publiziert, die sich mit den thermoelektrischen Effekten in Halbleitern befassen. Die Autoren benützen dabei phänomenologische Methoden, die sich mehr oder weniger auf die Thermodynamik irreversibler Prozesse stützen. Unserem Vorgehen am nächsten kommen^{2) und 4)}. Im Vergleich

*) Institut für angewandte Physik der Universität Basel.

zu diesen Arbeiten haben wir uns bei unseren Untersuchungen der Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse in vollem Umfange bedient. Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind daher sehr allgemein, wie wir an zwei Beispielen erläutern wollen:

1. Es ist leicht möglich, eine in sich konsistente Verallgemeinerung der Gleichungen anzugeben, welche das Verhalten eines stromdurchflossenen p - n -Überganges beschreiben. Im Prinzip können beliebige Rekombinationsmechanismen in Betracht gezogen werden.

2. Aus den allgemeinen Grundgleichungen leiten wir die Ausgangsgleichungen zur Berechnung der thermoelektrischen Effekte ab. Im weiteren Verlauf der Rechnungen befassen wir uns aber dann speziell mit der Wärmeleitung und erhalten in einem Halbleiter je nach den vorliegenden Bedingungen verschiedene Wärmeleitfähigkeiten.

In diesem Rahmen sei noch erwähnt, dass VAN VLIET⁶⁾ kürzlich in anderem Zusammenhang die Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Erzeugungs- und Rekombinations-Vorgänge von Elektronen und Löchern angewendet hat.

Abschliessend sei bemerkt, dass man bei der phänomenologischen Betrachtungsweise von vornherein darauf verzichtet, irgendwelche Koeffizienten zu berechnen. Andererseits eröffnet aber gerade diese Methode einen Weg, das komplizierte Zusammenwirken der einzelnen Vorgänge in Halbleitern auf Grund allgemeiner Gesetzmässigkeiten verhältnismässig einfach zu behandeln.

2. Die Grundgleichungen

Wir werden uns mit drei Problemen beschäftigen.

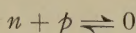
1. Auf Grund welcher Überlegungen ist die Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Halbleiter anwendbar, wie lauten die Voraussetzungen?

2. Wie lauten die Grundgleichungen?

3. Welches sind die Grenzen des Geltungsbereiches dieser Methode?

Die Leitungselektronen in Halbleitern sind praktisch frei, ihre effektive Masse kann als nahezu konstant betrachtet werden, wenigstens so lange wir uns mit Leitungsphänomenen befassen. Ferner ist die Wechselwirkung der Elektronen miteinander vernachlässigbar. Die Leitungselektronen in einem Halbleiter verhalten sich also wie ein ideales Gas. Da in der Halbleiterphysik gewisse Erscheinungen nur unter Hinzunahme des Begriffes der Löcher erklärbar sind, handelt es sich um ein ideales Gas mit zwei Komponenten, und zwar eine Komponente bestehend aus Elektronen mit einer Konzentration n und die zweite Komponente bestehend aus Löchern mit der Konzentration p . n und p werden in Mol pro cm^3 angegeben. Die Komponenten weisen pro Mol die Ladung $-F$ bzw.

+ F auf. F ist die Faradaysche Äquivalentladung $F = 96494$ As/Mol. Beide Komponenten können gemäss der Reaktionsgleichung



miteinander reagieren. Diese Reaktionsgleichung beschreibt die Rekombination und Erzeugung der freien Ladungsträger. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Temperatur dieses nicht entarteten Elektronen-Löcher-Gases gleich der Temperatur des Gitters. Bei der Untersuchung von Nichtgleichgewichtszuständen beachte man, dass die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und dem Gitter klein ist. Weiter ist die Wärmekapazität des Gitters, und in den meisten Fällen auch seine Wärmeleitfähigkeit, sehr viel grösser als die des Elektronengases; daher wird die im Gleichgewicht im Halbleiter (und damit auch im Elektronen-Löcher-Gas) sich einstellende Temperatur schliesslich durch die Eigenschaften des Gitters bestimmt. Das Gitter seinerseits wird nun durch die Wärmemenge, welche bei den im Elektronen-Löcher-Gas ablaufenden irreversiblen Prozessen entsteht, aufgeheizt.

Dass wir hier trotzdem nur das Elektronen-Löcher-Gas betrachten, hat zwei Gründe. Zunächst können wir dieses Gas stets als Teilsystem eines ganzen Systems behandeln. Weiter kommt es bei stationären Zuständen nicht auf die Wärmekapazität des Gitters und bei stationären Zuständen mit vorgeschriebener Temperaturverteilung auch nicht auf seine Wärmeleitfähigkeit an, solange wir die zur Aufrechterhaltung des Zustandes benötigte Leistung ausser acht lassen. Mit diesen Vorbehalten können wir also unsere Betrachtungen auf das Elektronen-Löcher-Gas beschränken. Schliesslich setzen wir die Halbleiter durchwegs als isotrop voraus und bemerken dazu, dass bereits ein isotropes Modell*) die wesentlichen Eigenschaften eines Halbleiters liefert⁷⁾.

Nun können wir die Grundgleichungen aufstellen und verweisen für die Begründung unseres Vorgehens auf DE GROOT⁸⁾ sowie MEIXNER⁹⁾ und ¹⁰⁾. Wir formulieren zuerst die Erhaltungssätze pro Volumeneinheit für die Energie sowie die Konzentrationen jeder Komponente.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{W} + (\vec{J}_1, \vec{E}) - \Phi \operatorname{div} \vec{J}_1, \quad (1)$$

$$-F \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_n = -FI, + F \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_p = +FI. \quad (2)$$

Hierin bedeutet U die innere Energie des gesamten Gases pro Volumen, \vec{W} den Energiestrom ohne Konvektionsanteil und \vec{J}_1 die gesamte elektrische Stromdichte. \vec{J}_1 enthält einen Anteil der Elektronen und einen

*) In diesem Sinne isotrop sind auch kubische Kristalle, solange wir von Deformationen absehen.

Anteil der Löcher $\vec{J}_1 = \vec{J}_n + \vec{J}_p$. \vec{E} bedeutet die elektrische Feldstärke, die mit dem Potential Φ über $\vec{E} = -\text{grad } \Phi$ verknüpft ist. Γ ist die «Netto-Erzeugungsrate» in Mol pro cm^3 und sec. Eine negative Erzeugung tritt als Rekombination in Erscheinung. Ferner ist in der Schreibweise von (2) bereits berücksichtigt, dass Elektronen und Löcher nur paarweise erzeugt werden. Treten Trap-Niveaux oder die teilweise Ionisation von Störstellen in Erscheinung, so kann man dies durch Einführung weiterer Komponenten berücksichtigen.

Als wesentliche Voraussetzung wird in der Thermodynamik irreversibler Prozesse gefordert, dass die Gibbssche Beziehung

$$TdS = dU - \eta_n dn + \eta_p dp^*) \quad (3)$$

ihre Gültigkeit auch für Nichtgleichgewichtszustände behält. Dabei bedeutet S die Entropie pro Volumen. Da wir es mit Komponenten zu tun haben, die aus elektrisch geladenen Teilchen bestehen, treten in (3) an Stelle der chemischen Potentiale ζ_k pro Mol die elektrochemischen Potentiale η_k pro Mol in Erscheinung. Bezüglich der Definition der η_k verweisen wir auf Anhang I. Mit (1) und (2) lässt sich aus (3) eine Bilanz für die Entropie gewinnen

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} + \text{div} \left[\frac{\vec{W}}{T} + \frac{1}{T} \left(\vec{J}_n \frac{\zeta_n}{F} + \vec{J}_p \frac{\zeta_p}{F} \right) \right] = \\ = \frac{1}{T} \left\{ \vec{W}, - \frac{1}{T} \text{grad } T + \sum_{i=n,p} \vec{J}_i, \left(T \text{grad } \frac{\zeta_i}{TF} - \text{grad } \Phi \right) - \Gamma(\eta_n - \eta_p) \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Der zweite Term der linken Seite von (4) ist die Divergenz des durch T dividierten Entropiestromes, während die rechte Seite die Entropieerzeugung ϑ darstellt. ϑ ist eine Bilinearform in den Strömen \vec{W} , \vec{J}_n , \vec{J}_p und Γ sowie den Kräften $-1/T \cdot \text{grad } T$, \vec{X}_n , \vec{X}_p und $-(\eta_n - \eta_p)$. Dabei bedeuten

$$\vec{X}_n = \left(T \text{grad } \frac{\zeta_n}{TF} - \text{grad } \Phi \right), \quad \vec{X}_p = \left(T \text{grad } \frac{\zeta_p}{TF} - \text{grad } \Phi \right).$$

$T\vartheta$ bezeichnen wir als Energiedissipation, die wir in allgemeiner Form

$$T\vartheta = \sum_k J_k X_k$$

schreiben können. $T\vartheta$ ist positiv definit. Die Ströme J_k sind die zu den Kräften X_k konjugierten Variablen. Unter Kräften verstehen wir allgemein die einem bestimmten Problem angepassten unabhängigen Va-

*) Zur Begründung des Vorzeichens von η_p vgl. Anhang I.

riablen. In diesem Sinne führen wir später auch die elektrische Stromdichte als «Kraft» ein. $T\vartheta$ ist invariant bei linearen Transformationen der X_k . Die J_k sind also kontragredient zu den X_k .

Zwischen den so definierten Kräften und Strömen existieren noch weitere Beziehungen. Sie geben an, welche Kräfte Anlass zu den einzelnen Prozessen, das heisst Strömen geben. Wir beschränken uns auf lineare Ansätze zwischen den Kräften und Strömen und erwarten, dass im allgemeinen jeder Strom linear von allen Kräften abhängen wird. Diese phänomenologischen Ansätze vereinfachen sich jedoch auf Grund allgemeiner Symmetrieeigenschaften zu

$$\begin{aligned}\vec{W} &= -\frac{a}{T} \text{grad } T + b'_n \vec{X}_n + b'_p \vec{X}_p, \\ \vec{J}_n &= -\frac{b''_n}{T} \text{grad } T + c_{nn} \vec{X}_n + c_{np} \vec{X}_p, \\ \vec{J}_p &= -\frac{b''_p}{T} \text{grad } T + c_{pn} \vec{X}_n + c_{pp} \vec{X}_p, \\ \Gamma &= -\delta(\eta_n - \eta_p).\end{aligned}\tag{6}$$

Aus diesen Symmetrieeigenschaften folgern wir für einen isotropen Halbleiter, dass die Koeffizienten a , b'_n , b'_p , b''_n usw. keine Tensoren, sondern Skalare sind. Ferner hängen die Vektoren \vec{W} , \vec{J}_n , \vec{J}_p nicht vom Skalar $(\eta_n - \eta_p)$ ab, und umgekehrt ist der Skalar Γ keine Funktion der Vektoren $-1/T \cdot \text{grad } T$, \vec{X}_n und \vec{X}_p , weil eine Kraft mit bestimmten Symmetrieeigenschaften keinen Strom mit davon verschiedenen Symmetrieeigenschaften erzeugen kann*). Die phänomenologischen Beziehungen (6) sind in dem Sinne linear, als die Koeffizienten a , b'_n , b'_p , b''_n usw. nicht von den Kräften, das heisst von den Abweichungen vom Gleichgewichtszustand abhängen sollen. Hingegen werden sie im allgemeinen noch von den Zustandsvariablen im Gleichgewicht abhängen, so zum Beispiel von der Temperatur, den Konzentrationen n und p usw.

Definieren wir Kräfte und Ströme in dieser Art, so bestehen zwischen den 10 Koeffizienten der Gleichung (6) die Onsager-Casimirschen Beziehungen

$$\begin{aligned}b'_i &= -b''_i = b_i, \quad (i = n, p), \\ c_{np} &= c_{pn}.\end{aligned}$$

Bei linearen Transformationen von Kräften und Strömen gelten auch für die Koeffizienten der neuen Grössen wieder Onsager-Casimirsche

*) Sogenanntes Curiesches Theorem. In allgemeiner Form ist dies wohl zuerst von P. CURIE erkannt worden. Vgl. P. CURIE, Oeuvres, Gauthier Villars, Paris (1908), S. 127, sowie DE GROOT⁸⁾ und MEIXNER¹⁰⁾.

Beziehungen. Aus der Definition des Elektronen- bzw. Löcherstromes \vec{J}_n und \vec{J}_p folgt, dass in (6) $c_{np} = c_{pn} = 0$ und $c_{nn} = \sigma_n$, $c_{pp} = \sigma_p$ ist. σ_n und σ_p bedeuten wie üblich den Anteil der Elektronen bzw. Löcher an der elektrischen Leitfähigkeit*). Aus (6) wird somit

$$\vec{W} = -\frac{a}{T} \text{grad } T + b_n \vec{X}_n + b_p \vec{X}_p, \quad (6a)$$

$$\vec{J}_n = \frac{b_n}{T} \text{grad } T + \sigma_n \vec{X}_n, \quad (6b)$$

$$\vec{J}_p = \frac{b_p}{T} \text{grad } T + \sigma_p \vec{X}_p, \quad (6c)$$

$$\Gamma = -\delta(\eta_n - \eta_p). \quad (6d)$$

Zu den Gleichungen (1), (2), (4), (6a) bis (6d) tritt noch eine Beziehung zwischen dem elektrostatischen Potential Φ und der Ladungsverteilung mit den Donator- und Acceptor-Konzentrationen N_d und N_a hinzu

$$\text{div grad } \Phi = -\frac{F}{\epsilon} (N_d - N_a + p - n). \quad (7)$$

Im homogenen Halbleiter herrscht Neutralität und es folgt aus (7) in diesem Falle die Divergenzfreiheit des elektrischen Feldes sowie

$$dn = dp.$$

Abschliessend wollen wir einige Bemerkungen über die Gültigkeit der soeben aufgestellten Grundgleichungen machen. Zunächst sei wiederum auf die Seite 3 zitierten Arbeiten verwiesen, sowie auf die Untersuchungen von REIK¹¹⁾. Aus diesen Arbeiten ist zu entnehmen, dass die Gültigkeit von (3) auch im Nichtgleichgewicht zutrifft, solange die Abweichungen vom Gleichgewicht genügend klein sind. Bei Gasen lassen sich zur Abgrenzung dieses Geltungsbereiches, wohldefinierte Ungleichungen angeben. Der Anwendungsbereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse ist unter diesen Einschränkungen immer noch überraschend gross (vgl. besonders MEIXNER¹⁰⁾). Bei der Anwendung auf Halbleiter erwarten wir ganz entsprechende Ungleichungen für den Anwendungsbereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse**). Auf dieses Problem soll jedoch hier nicht näher eingegangen werden. Der lineare Ansatz zwischen Kräften und Strömen ist bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht sicher berechtigt. Die Erfahrung zeigt, dass die Gleichungen (6a), (6b) und (6c)

*) $\sigma_n = F\mu_n n$, $\sigma_p = F\mu_p p$, ferner sind $-\mu_n$ und $+\mu_p$ die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher. Ausserdem gilt $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$.

**) So ergibt sich zum Beispiel die Grenze des low-injection- und des high-injection-Gebietes in der Basis eines p - n - p -Transistors aus der Bedingung, dass die Änderung der Elektronenkonzentration über eine Debye-Länge von der Grössenordnung der Gleichgewichtskonzentration wird.

für alle praktisch auftretenden Fälle genügen. Gleichung (6d) ist in ihrem Geltungsbereich eher eingeschränkt. Die Annahme grosser Abweichungen vom Reaktionsgleichgewicht, wie sie zum Beispiel im gehemmten Reaktionsgleichgewicht auftreten können, bedeutet nicht notwendig, dass die Thermodynamik irreversibler Prozesse nicht angewendet werden kann. In höherer Näherung wäre (6d) dann durch

$$\Gamma = - \sum_k \delta_k (\eta_n - \eta_p)^k$$

zu erweitern. Diese Verallgemeinerung liesse sich in unseren Rechnungen berücksichtigen, wir wollen jedoch darauf verzichten. Es sei noch darauf hingewiesen, dass der Ansatz

$$\Gamma = - \delta(\eta_n - \eta_p)$$

vom physikalischen Standpunkt aus begründeter ist, als der in der Literatur häufig benützte

$$\Gamma = - r(n_p - n_i^2).$$

Die Aussagen beider Beziehungen sind im Falle genügend kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht identisch («lineare Rekombination»).

3. Thermodynamisches Gleichgewicht und stationäres Gleichgewicht

Als eine Anwendung der soeben abgeleiteten Grundgleichungen untersuchen wir die Bedingungen für das thermodynamische und das stationäre Gleichgewicht in einem Halbleiter.

Thermodynamisches Gleichgewicht

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist im thermodynamischen Gleichgewicht ein Maximum. Demnach verschwindet im Gleichgewicht die gesamte Entropieerzeugung. Weiter können wir die gesamte Entropieerzeugung als Raumintegral über die lokale Entropieerzeugung ϑ schreiben. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist also der Integrand dieses Integrals, das heisst ϑ selber, gleich null. Unter Berücksichtigung der phänomenologischen Ansätze zwischen Kräften und Strömen bedeutet $\vartheta = 0$, dass entweder alle Ströme oder alle Kräfte verschwinden. Fordern wir, dass die Kräfte im Gleichgewicht null sind, so bedeutet dies*)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \text{grad } T &= 0, \\ T \text{ grad } \frac{\xi_i}{TF} - \text{grad } \Phi &= 0, \quad (i = n, p), \\ \eta_n - \eta_p &= 0. \end{aligned} \tag{8}$$

*) Wenn Kräfte und Ströme wie im 2. Abschnitt gewählt werden.

Aus den Grundgleichungen erhält man dann die Aussagen, dass die Temperatur örtlich und zeitlich konstant ist, dass das elektrochemische Potential ort- und zeitunabhängig wird, sowie dass überall chemisches Gleichgewicht herrscht, η_n also stets gleich η_p ist. Ferner sind die Konzentrationen zeitunabhängig aber nicht notwendig ortsunabhängig. Die Ortsabhängigkeit der Konzentration ist eine Frage des Verlaufs des Potentials. Variiert grad Φ , so erhält man einen Gleichgewichtszustand von der Art des atmosphärischen Gleichgewichts. Ein Beispiel für einen derartigen Zustand ist ein stromloser p - n -Übergang. Aus

$$\begin{aligned} \text{grad } \eta_n &= 0, \\ \eta_n &= \eta_p, \end{aligned} \quad (8a)$$

lassen sich zusammen mit (7) bei vorgegebenem Potentialverlauf die Konzentrationen als Funktionen des Ortes berechnen. In einem homogenen Halbleiter, das heisst $\Phi = \text{const.}$, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz $\eta_n = \eta_p$ mit (A1), (A2) und (A3)*)

$$n \cdot p = N_0 P_0 e^{-AE/RT}, \quad (9)$$

wobei als Abkürzung

$$\Delta E = E_L - E_V$$

benützt wurde. (9) gilt offenbar sehr allgemein, insbesondere auch dann noch, wenn wir einen Ansatz der Art $\Gamma = - \sum_k \delta_k (\eta_n - \eta_p)^k$ machen. Die Aussage des Massenwirkungsgesetzes bezieht sich hier auf die Bruttoreaktion der Erzeugung und Rekombination von freien Elektronen und Löchern und ist somit unabhängig vom Vorhandensein von Trap-Niveaux.

Zur Frage, ob die aus $\vartheta = 0$ gezogenen Folgerungen (8) die einzig möglichen sind, sei auf die Literatur verwiesen (vgl. zum Beispiel MEIXNER⁹⁾, DE GROOT⁸⁾).

Das stationäre thermodynamische Gleichgewicht

Wie DE GROOT⁸⁾ verstehen wir unter dem stationären thermodynamischen Gleichgewicht den Zustand, der sich in einem offenen System einstellt, wenn der Wert einer (oder mehrerer) Kräfte durch irgendwelche äussern Massnahmen zeitlich konstant vorgeschrieben wird. Der Zustand des stationären Gleichgewichts ist durch die Bedingung minimaler Entropieerzeugung charakterisiert. Geben wir ϱ Kräfte vor, so stellt sich ein stationärer Zustand ϱ . Ordnung ein. Wird speziell keine Kraft vorge-

*) Vgl. Anhang I.

schrieben, so liegt ein stationärer Zustand 0. Ordnung vor, der mit dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts identisch ist. Im Gleichgewicht ist das System dann von selbst abgeschlossen.

Die Berechnung der stationären Zustände ist nach dem soeben Gesagten leicht möglich. Ein System sei durch n unabhängige Ströme J_i und ebenso viele unabhängige Kräfte X_i charakterisiert. Zwischen den Kräften und den Strömen existieren die phänomenologischen Beziehungen

$$J_k = \sum_i a_{ki} X_i$$

($i, k = 1, \dots, \varrho, \varrho + 1, \dots, n$). Die ϱ ersten Kräfte seien vorgeschrieben. Aus der Bedingung der minimalen Entropieerzeugung im stationären Zustand

$$\left(\frac{\partial}{\partial X_k} \vartheta \right)_{X_j} = 0 \quad \begin{array}{l} k = \varrho + 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, n \neq k \end{array}$$

folgt mit dem phänomenologischen Ansatz und

$$T\vartheta = \sum_l \sum_m a_{lm} X_l X_m,$$

dass die restlichen $\varrho + 1, \dots, n$ Ströme null sind, wenn die phänomenologischen Koeffizienten a_{lm} den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen $a_{lm} = a_{ml}$ genügen. Dies ist stets dann der Fall, wenn sich alle Kräfte bezüglich der Zeitumkehr symmetrisch *oder* antisymmetrisch verhalten (vgl. DE GROOT⁸). Diese Aussage haben wir nun zu verallgemeinern: Genügen nämlich die Koeffizienten a_{lm} den von CASIMIR erweiterten Onsagerschen Beziehungen

$$a_{lm} = -a_{ml},$$

sind also die zugehörigen Kräfte paarweise symmetrisch *und* antisymmetrisch bezüglich der Zeitumkehr, so folgt sofort, dass statt der $\varrho + 1, \dots, n$ restlichen Ströme J_k , die $\varrho + 1, \dots, n$ restlichen Kräfte X_k verschwinden. Im allgemeinen werden die Verhältnisse nicht so übersichtlich sein. Die Kräfte müssen bezüglich der Zeitumkehr nicht nur paarweise gerade und ungerade auftreten. Daher können sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Beziehungen zwischen den phänomenologischen Koeffizienten vorliegen, und es wird notwendig, im einzelnen Fall abzuklären, welche Ströme und Kräfte im stationären Zustand verschwinden.

Weiter ist zu beachten, dass zwischen einzelnen Kräften und Strömen zusätzliche Bedingungen bestehen können (vgl. Anhang II). Im stationären Zustand ist dann die Entropieerzeugung unter Berücksichtigung dieser Nebenbedingungen zu einem Minimum zu machen. Dazu kann man

sich im konkreten Fall zum Beispiel der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren bedienen. In unseren folgenden Untersuchungen haben wir stets mit Systemen zu tun, deren stationäre Zustände nur mit den beiden soeben besprochenen Verallgemeinerungen behandelt werden können.

Wir haben bereits gesehen, dass der stromlose p - n -Übergang einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand darstellt. Im folgenden soll der stromdurchflossene p - n -Übergang als Beispiel für einen stationären Zustand behandelt werden. Von Interesse sind ein stationärer Zustand 1. Ordnung (nur \vec{J}_1 vorgeschrieben) und ein stationärer Zustand 2. Ordnung (\vec{J}_1 und $-1/T \cdot \text{grad } T$ vorgeschrieben). Wir betrachten also einen Halbleiter, der nicht ausschliesslich homogen ist, und werden daher die aus (7) und der Neutralität folgende Nebenbedingung (A8) nicht berücksichtigen. Es erweist sich zunächst als zweckmässig, die folgenden Kräfte einzuführen

$$-\frac{1}{T} \text{grad } T, \vec{J}_1, \vec{J}_2 \quad (10)$$

mit

$$\vec{J}_1 = \vec{J}_n + \vec{J}_p, \quad \vec{J}_2 = \vec{J}_n - \vec{J}_p.$$

Diesen Kräften entsprechen die Ströme

$$\vec{X}_1 = \frac{1}{2} (\vec{X}_n + \vec{X}_p),$$

$$\vec{X}_2 = \frac{1}{2} (\vec{X}_n - \vec{X}_p).$$

Die phänomenologischen Ansätze lauten

$$\begin{aligned} \dot{W} &= -\frac{\alpha}{T} \text{grad } T + \beta_1' \vec{J}_1 + \beta_2' \vec{J}_2, \\ \vec{X}_1 &= -\frac{\beta_1''}{T} \text{grad } T + \gamma_{11} \vec{J}_1 + \gamma_{12} \vec{J}_2, \\ \vec{X}_2 &= -\frac{\beta_2''}{T} \text{grad } T + \gamma_{21} \vec{J}_1 + \gamma_{22} \vec{J}_2, \\ \Gamma &= -\delta(\eta_n - \eta_p). \end{aligned} \quad (11)$$

Zwischen den 10 Koeffizienten liefern die Onsager-Casimirschen Beziehungen folgende Zusammenhänge

$$\beta_i' = -\beta_i'' = \beta_i, \quad (i = 1, 2),$$

$$\gamma_{12} = \gamma_{21}.$$

(11) wird damit zu

$$\vec{W} = -\frac{\alpha}{T} \text{grad } T + \beta_1 \vec{J}_1 + \beta_2 \vec{J}_2, \quad (12a)$$

$$\vec{X}_1 = \frac{\beta_1}{T} \text{grad } T + \gamma_{11} \vec{J}_1 + \gamma_{12} \vec{J}_2, \quad (12b)$$

$$\vec{X}_2 = \frac{\beta_2}{T} \text{grad } T + \gamma_{12} \vec{J}_1 + \gamma_{22} \vec{J}_2, \quad (12c)$$

$$\Gamma = -\delta(\eta_n - \eta_p). \quad (12d)$$

Wir untersuchen nun den stationären Zustand, der durch

$$-\frac{1}{T} \text{grad } T = 0, \quad \vec{J}_1 = \text{const}$$

charakterisiert ist. Mit dieser Vorschrift sowie mit den Nebenbedingungen (A5) und (A7) ist das Minimum der Entropieerzeugung bereits vollständig festgelegt. Es sei darauf hingewiesen, dass hier die Lagrange-schen Multiplikatoren Funktionen des Ortes sind, weil sowohl ϑ als auch die Bedingungsgleichungen (A5) und (A7) explizit von den Raumkoordinaten abhängen. Diese explizite Ortsabhängigkeit kommt durch die Ortsabhängigkeit der phänomenologischen Koeffizienten zustande, wenn diese zum Beispiel Funktionen der Gleichgewichts-Konzentrationen n und p sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht können aber nun n und p , wie bereits erwähnt, ortsabhängig sein. Statt (A7) kann man im isothermen Fall auch

$$\text{grad div } \vec{J}_2 = (2F)^2 \delta \vec{X}_2 - 2F \frac{\Gamma}{\delta} \text{grad } \delta \quad (13)$$

schreiben.

Nach einigen Umformungen erhält man aus den Gleichungen (12a), (12b) und (12c)

$$\vec{W} = \beta_1 \vec{J}_1 + \beta_2 \vec{J}_2, \quad (14a)$$

$$\vec{X}_1 - \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{22}} \vec{X}_2 = \frac{1}{\gamma_{22}} (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12}^2) \vec{J}_1, \quad (14b)$$

$$\vec{X}_2 = \gamma_{12} \vec{J}_1 + \gamma_{22} \vec{J}_2, \quad (14c)$$

während man aus (14c) und (13) eine Aussage über \vec{J}_2 als Funktion von \vec{J}_1 abliest.

$$\text{grad div } \vec{J}_2 - (2F)^2 \delta \gamma_{22} \vec{J}_2 = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{22}} (2F)^2 \delta \gamma_{22} \vec{J}_1 - 2F \frac{\Gamma}{\delta} \text{grad } \delta. \quad (14d)$$

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass Γ wegen (14d) und (A7) einer inhomogenen Wellengleichung mit der komplexen Wellenzahl

$$k^2 = -(2F)^2 \delta \gamma_{22}^*$$

genügt. Im Spezialfall sehr kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht

*) Man überzeugt sich leicht, dass $|k^2|$ gleich dem reziproken Quadrat der Diffusionslänge ist.

(das heisst Terme J_k grad ... sind vernachlässigbar klein), oder bei örtlich konstanten Leitfähigkeiten σ_n, σ_p und örtlich konstantem δ (δ ist im wesentlichen die reziproke Lebensdauer der freien Ladungsträger) wird die Wellengleichung für I' homogen.

Die Gleichungen (14a) bis (14d) beschreiben zusammen mit (7) und (A7) unser Problem vollständig. Um dies zu zeigen, transformieren wir unsere Beziehungen zunächst auf unser altes System zurück. Der Vergleich von (12a) bis (12d) mit (6a) bis (6d) liefert zwischen den phänomenologischen Koeffizienten die Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \alpha &= a, \quad \beta_1 = \frac{1}{2} (b_n + b_p), \quad \beta_2 = \frac{1}{2} (b_n - b_p), \\ \gamma_{11} &= \gamma_{22} = -\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sigma_n} + \frac{1}{\sigma_p} \right), \quad \gamma_{12} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sigma_n} - \frac{1}{\sigma_p} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Mit (15) ergibt sich aus (14a)

$$\vec{W} = b_n \vec{J}_n + b_p \vec{J}_p. \quad (14a')$$

Diese Beziehung lässt erkennen, dass die Koeffizienten b_n, b_p eine einfache anschauliche Bedeutung besitzen. Sie geben die Wärmemenge an, die von der Komponente n (Elektronen) bzw. der Komponente p (Löcher) pro transportierte Ladung F mitgeführt wird. b_n und b_p sind im wesentlichen die von MEIXNER¹²⁾ in die Thermodynamik irreversibler Prozesse übernommenen Überführungswärmen (vgl. auch DE GROOT⁸⁾). Weiter erhält man aus (14b) mit (15)

$$\vec{J}_1 = \sigma_n \vec{X}_n + \sigma_p \vec{X}_p \quad (14b')$$

und schliesslich aus (14c)

$$\vec{X}_n - \vec{X}_p = \frac{\vec{J}_n}{\sigma_n} - \frac{\vec{J}_p}{\sigma_p}. \quad (14c')$$

Aus der Kombination von (14b') mit (14c') liest man die bekannten Verknüpfungen

$$\vec{J}_n = \sigma_n \vec{X}_n, \quad \vec{J}_p = \sigma_p \vec{X}_p \quad (16)$$

ab. Die Kräfte \vec{X}_n und \vec{X}_p sind wegen der in diesem Beispiel vorausgesetzten Isothermie die Gradienten der jeweiligen elektrochemischen Potentiale. Schliesslich entnimmt man für \vec{J}_n und \vec{J}_p aus (14d) und $\vec{J}_1 - \vec{J}_n + \vec{J}_p = \text{const.}$ die beiden gleichbedeutenden Differentialgleichungen:

$$\text{grad div } \vec{J}_n + k^2 \vec{J}_n = -k^2 \frac{\sigma_n}{\sigma} \vec{J}_1 - 2F \frac{I}{\delta} \text{ grad } \delta, \quad (17a)$$

$$\text{grad div } \vec{J}_p + k^2 \vec{J}_p = -k^2 \frac{\sigma_p}{\sigma} \vec{J}_1 - 2F \frac{I}{\delta} \text{ grad } \delta. \quad (17b)$$

Man kann nun weiter zeigen, dass im Rahmen des betrachteten stationären Zustandes sowohl der einfache Fall eines homogenen Halbleiters als auch zum Beispiel SHOCKLEY's Theorie¹³⁾ des p - n -Überganges aus den Gleichungen (14a') bis (14c'), (16), (17a) und (17b) folgen. Dazu hat man die in dem entsprechenden Modell vorgeschriebenen Randbedingungen bei der Integration der Differentialgleichungen (17a) bzw. (17b) zu benützen*). Es sei noch bemerkt, dass die hier abgeleiteten Gleichungen (14a'), (14b'), (16), (17a) sehr allgemein sind. Sie gelten solange, als die linearen Ansätze (12a) bis (12d) zutreffen. Weitere Voraussetzungen wurden im Verlaufe der Rechnungen nicht gemacht. (14a'), (14b') und (16) gelten unabhängig vom Rekombinationsmechanismus an jeder Stelle des Halbleiters, also auch in der Raumladungszone eines p - n -Überganges. In diesem Gebiet ist allerdings zu berücksichtigen, dass σ_n und σ_p stark ortsabhängig sind. Verwendet man an Stelle des linearen Ansatzes (12d)

$$\Gamma = - \sum_k \delta_k (\eta_n - \eta_p)^k$$

für die Rekombination und Erzeugung, so erhält man statt (14d) bzw. (17a) und (17b) auch bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht nichtlineare Differentialgleichungen.

Auf den eingangs erwähnten stationären Zustand erster Ordnung (J_1 vorgeschrieben) wollen wir hier nicht eingehen. Diese Rechnungen würden eine Theorie des adiabatisch isolierten p - n -Überganges liefern, mit der man Aussagen über die Temperaturverteilung in einer stromdurchflossenen Diode erhält.

4. Die thermoelektrischen Effekte

Bei den thermoelektrischen Effekten handelt es sich um die Verknüpfung des Temperaturgradienten mit dem elektrischen Strom sowie mit den Gradienten des chemischen und des elektrischen Potentials.

Wir werden uns vor allem mit der Wärmeleitung in einem homogenen Halbleiter beschäftigen, in dem gleichzeitig noch andere Vorgänge ablaufen können.

Wir fragen also nach der Verknüpfung zwischen den einzelnen in unserem Halbleiter ablaufenden Prozessen. Diese Zusammenhänge ergeben sich aus den phänomenologischen Beziehungen. Es ist zunächst zweck-

*) Die Voraussetzungen für die Shockleysche Theorie der p - n -Junction lauten: An den Rändern der sich unendlich weit erstreckenden homogenen p - bzw. n -Gebiete gilt $\vec{J}_1 = \vec{J}_p$ bzw. \vec{J}_n . Ausserdem wird die p - n -Diode als eindimensionales Problem behandelt, die Abweichungen vom Gleichgewicht als so klein angenommen, dass nur in den Abweichungen lineare Terme berücksichtigt werden müssen, und schliesslich soll in der Raumladungszone die Rekombination und Erzeugung von Elektronen und Löchern vernachlässigbar sein.

mässig folgende Kräfte einzuführen:

$$-\frac{1}{T} \text{grad } T, \vec{J}_1, \vec{X}_2. \quad (18)$$

Die zugehörigen Ströme sind

$$\vec{W}, \vec{X}_1, \vec{J}_2$$

und die phänomenologischen Ansätze zwischen diesen Strömen und den Kräften (18) lauten

$$\begin{aligned} \vec{W} &= -\frac{\varrho}{T} \text{grad } T + \omega_1' \vec{J}_1 + \omega_2' \vec{X}_2, \\ \vec{X}_1 &= -\frac{\omega_1''}{T} \text{grad } T + \lambda_{11} \vec{J}_1 + \lambda_{12} \vec{X}_2, \\ \vec{J}_2 &= -\frac{\omega_2''}{T} \text{grad } T + \lambda_{21} \vec{J}_1 + \lambda_{22} \vec{X}_2, \\ I' &= -\delta(\eta_n - \eta_p). \end{aligned} \quad (19)$$

Zwischen den 10 Koeffizienten liefern die Onsager-Casimirschen Beziehungen folgende Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \omega_1' &= -\omega_1'' = \omega_1, \\ \omega_2' &= \omega_2'' = \omega_2, \\ \lambda_{12} &= -\lambda_{21}, \end{aligned}$$

mit denen wir aus den Gleichungen (19) dann

$$\vec{W} = -\frac{\varrho}{T} \text{grad } T + \omega_1 \vec{J}_1 + \omega_2 \vec{X}_2, \quad (20a)$$

$$\vec{X}_1 = \frac{\omega_1}{T} \text{grad } T + \lambda_{11} \vec{J}_1 + \lambda_{12} \vec{X}_2, \quad (20b)$$

$$\vec{J}_2 = -\frac{\omega_2}{T} \text{grad } T - \lambda_{12} \vec{J}_1 + \lambda_{22} \vec{X}_2, \quad (20c)$$

$$I' = -\delta(\eta_n - \eta_p) \quad (20d)$$

erhalten. (20a) sowie (20b) sind nun bereits die gesuchten Beziehungen. Die Gleichungen (20a) bis (20d) gestatten zusammen mit (1), (2) und (4) natürlich auch zeitlich variable Vorgänge zu berechnen. Zum Beispiel lässt sich auf diese Weise in einem Halbleiter unter vorgegebenen Anfangsbedingungen der zeitliche Verlauf der Temperatur bestimmen. Bei der Diskussion der Beziehungen (20) werden wir uns zunächst auf stationäre Vorgänge beschränken und aus der Vielfalt der möglichen stationären Zustände zwei spezielle herausgreifen. Der Einfachheit halber betrachten

wir hier im Gegensatz zum 3. Abschnitt nur kleine Abweichungen vom Gleichgewicht, vernachlässigen also alle in den Abweichungen quadratischen Terme.

Wir fragen zunächst nach \vec{W} und \vec{X}_1 , wenn die Kräfte

$$-\frac{1}{T} \text{ grad } T = \text{const.}, \quad \vec{J}_1 = 0$$

vorgeschrieben sind. Berechnen wir das Minimum der Entropieerzeugung unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (A5), (A7) und (A8), so ergibt sich, dass im stationären Zustand

$$\vec{X}_2 = 0, \quad \eta_n - \eta_p = 0 \tag{21}$$

sein muss. Bei diesem Minimalproblem sind die Lagrangeschen Multiplikatoren konstant, weil wir hier homogene Halbleiter vorausgesetzt haben und die phänomenologischen Koeffizienten damit ortsunabhängig werden (vgl. auch S. 11). Mit (21) erhalten wir aus (20a) bis (20d)

$$\begin{aligned} \vec{W} &= -\frac{e}{T} \text{ grad } T, \\ \vec{X}_1 &= \frac{\omega_1}{T} \text{ grad } T \end{aligned} \tag{22}$$

und ausserdem

$$\vec{J}_2 = -\frac{\omega_2}{T} \text{ grad } T. \tag{23}$$

Es muss betont werden, dass die aus (22) folgende Wärmeleitfähigkeit $\kappa = e/T$ zunächst nur in dem hier betrachteten stationären Zustand gilt. Weiter untersuchen wir die Verhältnisse, die sich einstellen, wenn wir nur

$$-\frac{1}{T} \text{ grad } T = \text{const.}$$

vorschreiben. Dann folgt aus der Minimalbedingung für die Entropieerzeugung, wieder unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (A5), (A7) und (A8),

$$\vec{X}_2 = 0, \quad \eta_n - \eta_p = 0, \quad \vec{J}_1 = 0. \tag{24}$$

Aus (24) lässt sich folgendes Resultat entnehmen: Auch wenn wir nur $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$ vorschreiben, stellt sich der stationäre Zustand ein, bei dem im ganzen Halbleiter der Gesamtstrom \vec{J}_1 verschwindet. Es gelten also auch hier die Gleichungen (22) und (23) mit der Wärmeleitfähigkeit $\kappa = e/T$. Dieses Ergebnis ist überraschend.

Zum Abschluss unserer Untersuchungen beschäftigen wir uns noch etwas mehr mit dem soeben betrachteten Zustand, bei dem $-1/T \cdot \text{grad } T$

= const. vorgeschrieben ist. Nehmen wir an, dass sich der betrachtete Halbleiter ursprünglich im thermodynamischen Gleichgewicht befand und dann plötzlich in ein Temperaturfeld gebracht wird, so dass

$$-\frac{1}{T} \text{ grad } T = \text{const.}$$

gilt. Dann werden sich im Innern des Halbleiters folgende Prozesse abspielen: Der Temperaturgradient im Halbleiter wird praktisch momentan aufgebaut, noch lange bevor sich in den Konzentrationen Abweichungen vom Gleichgewicht bemerkbar machen. Als Folge davon werden «Thermodiffusions»-Ströme $\omega_1 \cdot 1/T \text{ grad } T$ und $-\omega_2 \cdot 1/T \text{ grad } T$ zu fließen beginnen und einen Konzentrationsgradienten verursachen. Dieser gibt nun wieder Anlass zu Diffusionsströmen, die den Konzentrationsgradienten auszugleichen trachten. Schliesslich wird nach genügend langer Zeit ein stationärer Zustand erreicht, wie wir ihn oben beschrieben haben. In diesem Zustand stellt sich auf die soeben beschriebene Art ein Konzentrationsgradient ein, dessen Grösse wir aus (24), $\vec{X}_2 = 0$ und (A5) entnehmen können:

$$\text{grad } n = \frac{1}{T} \text{ grad } T \frac{h_n - h_p}{RT(1/n + 1/p)}.$$

Man beachte, dass der Halbleiter neutral und daher $dn = dp$ ist. DE GROOT¹⁴⁾ hat den zeitlichen Verlauf der Konzentration bei einer binären Gasmischung unter ähnlichen Bedingungen berechnet. Für weitere Einzelheiten bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen verweisen wir hier auf diese Arbeit.

Es ist interessant, nach dem Wärmeleitungskoeffizient im ersten Moment nach der Störung zu fragen. Beachtet man, dass unter diesen Bedingungen

$$0 = \text{grad } \Phi, \text{ grad } \frac{\xi_k}{T} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi_k}{T} \right)_{n_k} \text{ grad } T, \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi_k}{T} \right)_{n_k} = -\frac{1}{T^2} h_k$$

gilt, wobei h_k die Enthalpie der Komponente k bedeutet, so ergibt sich aus (20a)

$$\kappa_0 = \frac{1}{T} \left[\varrho + \frac{\omega_1^2}{\lambda_{11}} + \frac{1}{2F} \left\{ \left(\omega_2 - \omega_1 \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}} \right) (h_n - h_p) + \frac{\omega_1}{\lambda_{11}} (h_n + h_p) \right\} \right]. \quad (25)$$

Im allgemeinen wird die Wärmeleitfähigkeit zeitabhängig sein. Im ersten Moment nach der Störung eines Gleichgewichtes ($t = 0$) ist $\kappa = \kappa_0$ (25). Hat sich der stationäre Zustand eingestellt ($t \rightarrow \infty$), so ist die Wärmeleitfähigkeit κ durch $\kappa_\infty = \varrho/T$ gegeben. Wie MEIXNER¹⁰⁾ und DE GROOT⁸⁾ bei Gasmischungen bereits darauf hingewiesen haben, ist die Differenz $\kappa_0 - \kappa_\infty$ proportional zu den «Thermodiffusionskoeffizienten» ω_1 und ω_2 . Der Vergleich von κ_0 mit κ_∞ zeigt, dass man auch bei einem

Halbleiter definieren muss, unter welchen Bedingungen die Wärmeleitfähigkeit gemessen werden soll.

Es bleibt nun noch die Rücktransformation auf unsere alten Kräfte

$$-\frac{1}{T} \text{grad } T, \quad \vec{X}_n \text{ und } \vec{X}_p$$

durchzuführen. Diese Zustandsvariablen erweisen sich als bequem beim Vergleich unserer Resultate mit den in der Literatur angegebenen. Zu diesem Zweck vergleichen wir die Beziehungen (20a), (20b) und (20c) mit den entsprechenden Gleichungen (6a) bis (6c). Als Ergebnis erhält man

$$\begin{aligned} \varrho &= a + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p)^2, \\ \omega_1 &= \frac{\sigma_n}{\sigma} b_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} b_p, \\ \omega_2 &= 2 \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p), \\ \lambda_{11} &= \frac{1}{\sigma}, \quad \lambda_{12} = \frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma}, \quad \lambda_{22} = 4 \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma}. \end{aligned} \quad (26)$$

(20a) und (20b) schreiben sich nun

$$\begin{aligned} \vec{W} &= - \left(a + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p)^2 \right) \frac{1}{T} \text{grad } T + \\ &+ \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} b_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} b_p \right) (\vec{J}_n + \vec{J}_p) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p) (\vec{X}_n - \vec{X}_p), \end{aligned} \quad (20a')$$

$$\frac{\sigma_n}{\sigma} \vec{X}_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} \vec{X}_p = \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} b_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} b_p \right) \frac{1}{T} \text{grad } T + \frac{1}{\sigma} (\vec{J}_n + \vec{J}_p). \quad (20b')$$

(20a') und (20b') sind bis auf den letzten Term der Gleichung (20a') identisch mit den bereits früher (vgl. z. B. MADELUNG⁷⁾) angegebenen Ausdrücken. Sie gelten, wenn gleichzeitig alle drei Kräfte, $-1/T \cdot \text{grad } T$, \vec{X}_n und \vec{X}_p vorgegeben sind. Der letzte Term in (20a') rührt von der sogenannten ambipolaren Diffusion her (vgl. PRICE³⁾ und ⁷⁾) und ist im allgemeinen nicht vernachlässigbar. Untersuchen wir hingegen den speziellen Fall eines Halbleiters im stationären Zustand mit $\vec{J}_1 = 0$ und $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$, so verschwindet dieser Term, wie wir bereits gesehen haben.

Formen wir (20b') etwas um und führen die Ausdrücke für \vec{X}_n und \vec{X}_p ein, so erhält man durch Vergleich mit dem entsprechenden Ausdruck in ⁷⁾ (Gleichung (38.10), S. 91) quantitative Übereinstimmung des Koeffizienten von $1/T \cdot \text{grad } T$ (absolute Termokraft φ), wenn man

$$b_n = -\frac{1}{F} (2 RT + E_L), \quad b_p = \frac{1}{F} (2 RT - E_V) \quad (27)$$

wählt. Im Anhang III wird gezeigt, dass man für φ auch im Falle des Eigenhalbleiters den richtigen Ausdruck erhält, wenn die Beziehungen für ζ_n und ζ_p verwendet werden. Bemerkenswert ist schliesslich, dass mit der Wahl (27) für b_n und b_p auch der Zusatzterm zur Wärmeleitfähigkeit in (20a') mit dem in der Literatur bekannten übereinstimmt. Dieser Term rührt vom Energietransport durch Diffusion von Elektron-Loch-Paaren her, wie man sich anhand von (22) und (23) überlegt, und ist in der Literatur als Anteil der ambipolaren Diffusion an der Wärmeleitung^{3) 7)} bekannt.

Über den Anteil a an der Wärmeleitung sind im Rahmen unserer Theorie keine Aussagen möglich. Dieser Term enthält den Beitrag der beweglichen Ladungsträger. Identifizieren wir κ mit der Wärmeleitfähigkeit des gesamten Halbleiters, so ist in a auch der Anteil des Gitters an der Wärmeleitfähigkeit enthalten.

Abschliessend geben wir die Wärmeleitfähigkeit für die drei von uns diskutierten Fälle in den ursprünglichen Koeffizienten an

a) stationärer Zustand 2. Ordnung, vorgegeben: $\dot{J}_1 = 0$, $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$ sowie

b) stationärer Zustand 1. Ordnung, vorgegeben: $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$

$$\kappa = \kappa_\infty = \frac{1}{T} \left(a + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p)^2 \right) \quad (28)$$

c) Im ersten Moment nach der Störung durch $-1/T \cdot \text{grad } T \neq 0$ eines ursprünglich im Gleichgewicht befindlichen Systems

$$\kappa = \kappa_0 = \kappa_\infty + \frac{1}{T} \left[\frac{1}{\sigma} (\sigma_n b_n + \sigma_p b_p)^2 + \frac{1}{F} (\sigma_n b_n h_n + \sigma_p b_p h_p) \right]. \quad (25')$$

Die Enthalpien h_n und h_p sind im Anhang I angegeben.

5. Schlussbemerkungen

Wir wollen noch einige Überlegungen anfügen, die sich mit der Anwendung des hier benützten Formalismus der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf weitere Halbleiterprobleme befassen.

Wir haben bereits erwähnt, dass man Aussagen über die Temperaturverteilung in einem stromdurchflossenen p - n -Übergang verhältnismässig einfach gewinnen kann. Ganz entsprechend liesse sich auch die Temperaturverteilung in einem Leistungstransistor berechnen.

Eine interessante Möglichkeit ist die Anwendung dieser Theorie auf Erscheinungen, bei denen ein komplizierterer Rekombinationsmechanismus ausschlaggebend ist. Wir denken zum Beispiel an ähnliche wie die von SAH und Mitarbeitern¹⁵⁾ bei p - n -Dioden und Transistoren untersuchten Probleme. Arbeiten in dieser Richtung sollten ohne wesentliche Änderungen mit der hier verfolgten Methode ausgeführt werden können.

Die Erweiterung dieser Theorie auf die Effekte in stationären Magnetfeldern ist ebenfalls möglich und lohnend, vgl. u. a. dazu die Arbeiten von CALLEN¹⁶⁾.

Schliesslich sei erwähnt, dass mit der Berücksichtigung der Variabilität von E_L und E_V eine weitere Verallgemeinerung unserer Rechnungen erreicht werden kann. Dies würde gestatten, die Erscheinungen in Übergängen zwischen Halbleitern mit verschiedenen breiten verbotenen Zonen zu erfassen. Über die praktische Verwendbarkeit derartiger Übergänge hat letzthin ARMSTRONG¹⁷⁾ berichtet.

Herr Professor Dr. E. BALDINGER hat durch sein Interesse an diesen Untersuchungen meine Arbeit sehr gefördert, wofür ich ihm herzlich danke. Herrn Professor Dr. M. FIERZ habe ich sehr für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes zu danken.

Die Stiftung Hasler-Werke-Bern hat in dankenswerter Weise durch ihre finanzielle Unterstützung diese Untersuchungen ermöglicht.

Anhang I

Der Vollständigkeit und der Geschlossenheit der Darstellung wegen werden wir hier die elektrochemischen Potentiale einführen und ihren Zusammenhang mit den von SHOCKLEY¹³⁾ benützten «Quasi-Fermi-Niveaux» erläutern. Schliesslich wird aus dem chemischen Potential die Enthalpie der einzelnen Komponenten abgeleitet.

Elektronen genügen der Fermi-Statistik mit der Verteilungsfunktion

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{(\bar{E} - \bar{\xi}_n)/kT} + 1},$$

welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Zustand der Energie E mit einem Elektron besetzt ist. $\bar{\xi}_n$ ist die freie Enthalpie pro Elektron*), das heisst das chemische Potential.

Mit N_0^* wird die Zahl pro cm^3 der im Leitungsband vorhandenen Zustände bezeichnet. Dividieren wir N_0^* durch die Loschmidtsche Zahl, so lässt sich

$$N_0 = N_0^*/L$$

als die maximal mögliche Konzentration in Mol/cm^3 von freien Elektronen im Leitungsband interpretieren. Es gilt

$$N_0 L = 2 \left(\frac{2 \pi m_n k T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

*) Vgl. etwa den Artikel von A. SOMMERFELD und H. BETHE, Elektronentheorie der Metalle, im Handbuch der Physik (GEIGER und SCHEEL), Bd. 24/2, S. 333.

Entsprechend lässt sich eine Verteilungsfunktion für die Löcher einführen

$$f_p = 1 - f_n$$

und das chemische Potential $\bar{\zeta}_p$ der freien Löcher im Valenzband definieren. Für die maximal mögliche Konzentration freier Löcher im Valenzband ergibt sich

$$P_0 L = 2 \left(\frac{2 \pi m_p k T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Eine Möglichkeit zur Berechnung von ζ_n und ζ_p , die wir nun pro Mol zählen, liefert das Integral über sämtliche von den Leitungselektronen besetzten Zustände

$$\frac{n}{N_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{E=E_L}^{E=\infty} \frac{1}{e^{(E-\zeta_n)/RT} + 1} \left(\frac{E-E_L}{RT} \right)^{1/2} d \left(\frac{E}{RT} \right).$$

Der Einfachheit halber nehmen wir die Energien der Bandränder des Valenz- und des Leitungsbandes E_L und E_V als temperaturunabhängig und örtlich konstant an und setzen weiter voraus, dass die Störstellen der von uns betrachteten Halbleiter vollkommen ionisiert sein sollen.

Im Grenzfall verschwindender Entartung (das heisst $n \ll N_0$) erhält man

$$\frac{n}{N_0} \approx e^{(\zeta_n - E_L)/RT},$$

also

$$\zeta_n = E_L + RT \ln \frac{n}{N_0}. \quad (A1)$$

Analog ergibt sich für die Löcher

$$\zeta_p = E_V - RT \ln \frac{p}{P_0}. \quad (A2)$$

Bei elektrisch nicht neutralen Komponenten und beim Vorliegen elektrischer Felder mit dem Potential Φ treten an Stelle der chemischen Potentiale ζ_k die elektrochemischen Potentiale η_k . Sie sind durch

$$\begin{aligned} \eta_n &= \zeta_n - F\Phi, \\ \eta_p &= \zeta_p - F\Phi \end{aligned} \quad (A3)$$

mit den chemischen Potentialen verknüpft. Zu den Vorzeichen des chemischen und elektrochemischen Potentials der Löcher ist zu bemerken, dass sich streng genommen an Stelle von (A2)

$$\zeta_p^* = -E_V + RT \ln \frac{p}{P_0}$$

ergibt und für das elektrochemische Potential wie üblich

$$\eta_p^* = \zeta_p^* + F\Phi.$$

Aus Gründen der bequemerem Schreibweise setzen wir jedoch

$$\zeta_p = -\zeta_p^*, \quad \eta_p = -\eta_p^*,$$

wobei dann allerdings im 2. Abschnitt in (3) das Vorzeichen von η_p im Vergleich zu η_p^* wechselt*).

Die von SHOCKLEY¹³⁾ verwendeten «Quasi-Fermi-Levels» (Q. F. L.) φ_n für Elektronen und φ_p für Löcher hängen mit den elektrochemischen Potentialen (A3) wie folgt zusammen:

$$-F\varphi_n = \eta_n, \quad -F\varphi_p = \eta_p.$$

Gleichzeitig wird das elektrische Potential ψ anders gezählt**) und hängt mit dem von uns eingeführten Φ über

$$\begin{aligned} \psi &= \Phi + \chi \\ -F\chi &= \frac{RT}{2} \left[\ln \frac{P_0}{N_0} + \frac{E_L + E_V}{RT} \right], \\ -F\chi &= \frac{RT}{2} \left[\frac{3}{2} \ln \frac{m_p}{m_n} + \frac{E_L + E_V}{RT} \right] \end{aligned}$$

zusammen. Es ist zu beachten, dass χ auch bei konstant angenommenen E_L und E_V von der Temperatur abhängt. Man erhält schliesslich in Übereinstimmung mit SHOCKLEY

$$\begin{aligned} n &= n_i e^{-\frac{F}{RT}(\varphi_n - \psi)}, \\ p &= n_i e^{+\frac{F}{RT}(\varphi_p - \psi)}. \end{aligned}$$

Die Q. F. L. sind in dieser Art nur für ein nichtentartetes Elektronen-Löcher-Gas definiert.

Aus den chemischen Potentialen (A1) und (A2) folgt für die Enthalpien

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\zeta_n}{T} \right)_n = -\frac{1}{T^2} h_n, \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\zeta_p}{T} \right)_p = -\frac{1}{T^2} h_p,$$

und durch Einsetzen von (A1) und (A2) ergibt sich

$$\begin{aligned} h_n &= E_L - T \left(\frac{\partial E_L}{\partial T} \right)_n + \frac{RT^2}{N_0} \left(\frac{\partial N_0}{\partial T} \right)_n, \\ h_p &= E_V - T \left(\frac{\partial E_V}{\partial T} \right)_p - \frac{RT^2}{P_0} \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

*) Wegen dieser Vorzeichenfragen vergleiche man die guten Darstellungen von SHOCKLEY¹⁸⁾, S. 178 ff., und SPENKE¹⁹⁾, S. 60 ff.

**) Man ordnet $-F\chi = E_i$ eine Energie E_i zu, wobei E_i praktisch in der Mitte der verbotenen Zone liegt.

Berücksichtigt man die Ausdrücke für P_0 und N_0 , so wird

$$\begin{aligned} h_n &= E_L - T \left(\frac{\partial E_L}{\partial T} \right)_n + \frac{3}{2} RT, \\ h_p &= E_V - T \left(\frac{\partial E_V}{\partial T} \right)_p - \frac{3}{2} RT. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

Anhang II

Bedingungsgleichungen zwischen Strömen und Kräften

Allgemein folgt aus der Definition von \vec{X}_2

$$\vec{X}_2 = \frac{1}{2F} T \text{ grad } \frac{\eta_n - \eta_p}{T}. \quad (\text{A5})$$

Im stationären Zustand, das heisst $\partial \dots / \partial t = 0$, erhalten wir aus den Massenbilanzen (2) der Komponenten

$$\text{div } \vec{J}_1 = 0, \quad (\text{A6})$$

$$\text{div } \vec{J}_2 = 2 F \delta(\eta_n - \eta_p). \quad (\text{A7})$$

Schliesslich ergibt sich aus der Neutralitätsbedingung

$$\text{div grad } \Phi = - \frac{F}{e} (N_a - N_a + p - n) = 0, \quad dn = dp$$

für homogene Halbleiter eine weitere Beziehung, die im Falle $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$ und bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht die Form

$$\text{div } \vec{X}_1 = \frac{p-n}{p+n} \text{div } \vec{X}_2 \quad (\text{A8})$$

annimmt, wie man durch Ausrechnen leicht bestätigt.

Den 4 Kräften bzw. Strömen steht als erste Bedingung (A5) gegenüber, als zweite tritt im stationären Zustand (A7) hinzu und im Falle des homogenen Halbleiters, wenn ausserdem $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$, erhält man als dritte Bedingung (A8).

Anhang III

Aus (20b') wird mit den im Text erwähnten Umformungen

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_n}{\sigma} \text{grad } \frac{\xi_n}{F} + \frac{\sigma_p}{\sigma} \text{grad } \frac{\xi_p}{F} - \text{grad } \Phi = \\ = \frac{1}{T\sigma} \left[\sigma_n \left(b_n + \frac{\xi_n}{F} \right) + \sigma_p \left(b_p + \frac{\xi_p}{F} \right) \right] \text{grad } T + \frac{1}{\sigma} (\vec{J}_n + \vec{J}_p). \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

Mit den entsprechenden Bemerkungen, wie wir sie für die Wärmeleitfähigkeit auf Seite 16 gemacht haben, befassen wir uns hier mit dem

stationären Zustand 2. Ordnung $\vec{J}_1 = 0$, $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const}$. Dann folgt aus der zweiten Gleichung von (22) mit (21) und (26) für den Koeffizienten von $\text{grad } T$

$$\varphi = -\frac{R}{\sigma} \left[\left(2 - \ln \frac{n}{N_0} \right) \mu_n n - \left(2 - \ln \frac{p}{P_0} \right) \mu_p p \right] \quad (\text{A10})$$

wobei noch $\xi_n = \xi_p$ zu berücksichtigen ist. Insbesondere ergibt sich für einen Eigenhalbleiter mit $n = p$ und $N_0 = M m_n^{3/2}$, $P_0 = M m_p^{3/2}$

$$\varphi = -\frac{R}{F} \left[\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \left(2 + \frac{\Delta E}{2 RT} \right) + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} \right], \quad n = p. \quad (\text{A11})$$

Schliesslich erhält man für die Wärmeleitfähigkeit aus (22) bzw. (28) mit (26)

$$\kappa_\infty = \frac{a}{T} + \left(\frac{R}{F} \right)^2 T \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} \left(\frac{\Delta E}{RT} + 4 \right)^2 \quad (\text{A12})$$

in Übereinstimmung mit ⁷⁾.

Literaturverzeichnis

- 1) TAUC, J., Czechoslov. J. Phys. 3, 282 (1953).
- 2) TAUC, J., Czechoslov. J. Phys. 6, 108 (1956).
- 3) PRICE, P. J., Phil. Mag. 46, 1252 (1955).
- 4) PRICE, P. J., Phys. Rev. 102, 1245 (1956).
- 5) PRICE, P. J., Phys. Rev. 104, 1223 (1956).
- 6) VAN VLIET, K. M., Phys. Rev. 110, 50 (1958).
- 7) MADELUNG, O., Hdb. Phys. (Herausg. S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin 1957, Bd. 20.
- 8) DE GROOT, S. R., Thermodynamics of irrev. Proc., North Holland Publ. Co., Amsterdam 1951.
- 9) MEIXNER, J., Annalen d. Phys. (5) 43, 244 (1943).
- 10) MEIXNER, J., Zeitschrift f. phys. Chem. B 53, 233 (1943).
- 11) REIK, H. G., Zeitschrift f. Physik 148, 156 (1957); Zeitschrift f. Physik 148, 333 (1957).
- 12) MEIXNER, J., Annalen d. Physik (5) 39, 333 (1941).
- 13) SHOCKLEY, W., Bell Syst. Techn. J. 28, 435 (1949).
- 14) DE GROOT, S. R., Physica 9, 699 (1942).
- 15) SAH, C. T., NOYCE, R. N., SHOCKLEY, W., Proc. IRE 45, 1228 (1957).
- 16) CALLEN, H. B., Phys. Rev. 73, 1349 (1947); Phys. Rev. 105, 360 (1957).
- 17) ARMSTRONG, H. L., Proc. IRE 46, 1307 (1958).
- 18) SHOCKLEY, W., Electrons and Holes in Semiconductors, D. Van Nostrand N. Y. (1953).
- 19) SPENKE, E., Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin (1955).

Die magnetischen Eigenschaften der $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ -Verbindungen

von G. A. Busch und R. Kern

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich

(2. I. 59)

Zusammenfassung. Die magnetische Suszeptibilität von Si, GaP, GaAs, GaSb, InP, $\text{InP}_{0,2}\text{As}_{0,8}$, InAs und InSb wurde im Temperaturbereich von 60° K bis unter den jeweiligen Schmelzpunkt gemessen. Im Gebiet tiefer Temperaturen nimmt die diamagnetische Suszeptibilität in allen Fällen mit wachsender Temperatur ab. In einigen Fällen zeigt sich bei höheren Temperaturen ein Wiederanstieg, welcher dem Beitrag der Ladungsträger im Eigenleitungsgebiet zugeschrieben wird. Die aus der Ionen susceptibilität und dem Beitrag der Valenzelektronen berechnete Gittersuszeptibilität weicht in einigen Fällen wesentlich vom experimentellen Wert ab. Diese Diskrepanz wird mit einem bei der Berechnung bisher vernachlässigten Term in Beziehung gebracht, auf den auch die Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils zurückgeführt wird. Mit Ausnahme von InSb lassen sich die gemessenen Suszeptibilitätskurven quantitativ deuten, wenn angenommen wird, dass der Gitteranteil mit wachsender Temperatur linear abnimmt. Zur Approximation des anomalen Verlaufs des Leitungsbandes von InSb wird ein Modell mit zwei Teil-Leitungsbandern verschiedener effektiver Masse vorgeschlagen. Indessen gelingt es nicht, die neu auftretenden Parameter so zu bestimmen, dass quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht wird.

1. Einleitung

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $\alpha\text{-Sn}^2)$, $\text{Ge}^{3)31)33)}$ und $\text{Si}^{5)34)}$ durch BUSCH, MOOSER und HELFER bzw. STEVENS, CRAWFORD u. a. liessen erkennen, dass der Temperaturverlauf der Suszeptibilität dieser Halbleiter gemeinsame Züge aufweist. Mit den III-V-Verbindungen⁴⁰⁾ stehen der Forschung eine Reihe von halbleitenden Substanzen mit der gleichen Struktur, aber verschiedenen elektronischen Eigenschaften zur Verfügung. Es schien deshalb wünschenswert, die Messungen an den elementaren Halbleitern durch solche an III-V-Verbindungen zu ergänzen mit dem Ziel, allgemeine Aussagen über die magnetischen Eigenschaften der im Diamant- oder Zinkblendegitter kristallisierenden Halbleiter zu machen.

Unter den III-V-Verbindungen nimmt InSb mit seiner extrem hohen Elektronenbeweglichkeit²²⁾ und der geringen effektiven Elektronenmasse⁷⁾ eine Sonderstellung ein. Der niedrige Schmelzpunkt erlaubt die leichte Herstellung einkristalliner Proben von gewünschter Störstellenkonzentration. In Ergänzung der Suszeptibilitätsmessungen von STE-

VENS und CRAWFORD³²⁾ haben wir deshalb an einer Reihe von InSb-Präparaten mit verschiedenem Störstellengehalt Messungen sowohl der magnetischen wie auch der elektrischen Eigenschaften durchgeführt.

2. Experimenteller Teil

21. Herstellung von InSb-Einkristallen

Dem Zusammenschmelzen in stöchiometrischem Verhältnis zur Verbindung mit nachfolgendem Zonenschmelzen ging eine möglichst weitgehende Reinigung der Komponenten voraus. Diese erfolgte beim In durch Sperrelektrolyse¹⁴⁾, d. h. durch elektrolytische Abscheidung an einer flüssigen Quecksilberelektrode und darauffolgende anodische Wiederauflösung*). Als Ausgangsmaterial diente In mit einer Reinheit von 99,9%. Die Reinigung des Sb (Bradley-Mining Co.) erfolgte durch Zonenschmelzen. Der niedrige Schmelzpunkt gestattete die Anwendung von Strahlungsheizung. Das zu reinigende Material befand sich in einem ca. 45 cm langen Graphitschiffchen, das seinerseits in einem Rohr aus Quarzglas von ca. 20 mm Aussendurchmesser lag. Als Schutzgas diente gereinigter Wasserstoff. Der Vorschub der Probe betrug ungefähr 2 mm/Min. Nach zwanzig bis dreissig Durchgängen war der Reinigungsprozess beendet. Der letzte Drittel des Stabes, der den grössten Teil der Verunreinigungen angereichert enthält³⁰⁾, wurde weggeschnitten.

Die vorgereinigten Komponenten wurden in stöchiometrischem Verhältnis in evakuierten Quarzglasampullen zur Verbindung zusammengeschmolzen. Ein Springen der Ampulle infolge der beim Erstarren eintretenden Volumendilatation konnte vermieden werden, sofern das Abkühlen bei horizontal liegender Ampulle erfolgte und die Schmelze weniger als den halben Querschnitt einnahm.

Hierauf wurde die Verbindung durch zwanzig- bis dreissigmaliges Zonenschmelzen gereinigt. Dem durch die erwähnte Volumendilatation bedingten Materialtransport wurde durch Schrägstellen der Probe entgegengewirkt. Zum Schluss wurde der Stab mit verdünntem Königswasser abgeätzt, hierauf mit konzentrierter Salzsäure und schliesslich mit deionisiertem Wasser gespült. Dieses Ätzen diente hauptsächlich zum Entfernen von Graphitstaub und erwies sich als unerlässlich, um beim nachfolgenden Ziehen von Einkristallen eine vollkommen blanke Oberfläche der Schmelze zu erhalten. Messungen des Halleffekts an so hergestellten Stäben ergaben meist Störstellenkonzentrationen von der

*) Später war es möglich, nach einem ähnlichen Verfahren hergestelltes In von der «Stiftung für seltene Metalle» (Institut für Technische Physik der ETH) und von der Brown-Boveri-AG, Baden, zu beziehen, denen wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Größenordnung $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, wobei der Anfang der Probe meist p -, das Ende meist n -leitend war.

Die Herstellung der Einkristalle erfolgte nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren durch Ziehen aus der Schmelze, wie sie auch von GREMMELMAIER und MADELUNG¹¹⁾ beschrieben worden ist. Der Aufbau der verwendeten Apparatur geht aus Fig. 1 hervor. Der Ziehmechanismus gestattet, Zug- und Rotationsgeschwindigkeit des Keimes unabhängig voneinander mit Hilfe zweier Gleichstrommotoren zu regulieren. Der Keim,

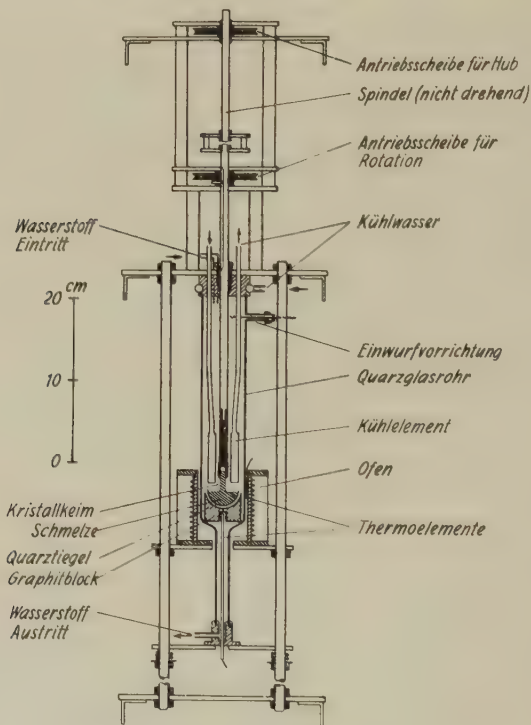


Fig. 1

Apparatur zum Ziehen von Einkristallen.

der vor dem Einsetzen mit Hilfe von Laue-Rückstrahlaufnahmen auf ca. 1° genau orientiert wird, ist von einem in der Höhe verstellbaren, wasserdurchströmten Kühlelement umgeben. Der die Apparatur durchströmende Wasserstoff gestattet einen guten Wärmeaustausch. Gezogen wird in der $[111]$ -Richtung. Die Temperatur wird mittels eines Reglers auf ca. 1° stabilisiert. In der Regel wurden Kristalle von ca. 7 mm Durchmesser und 10 cm Länge gezogen, wobei nur ungefähr die Hälfte des Materials herausgezogen wurde, um eine genügende Homogenität zu

gewährleisten. Kristalle mit höheren Akzeptor- bzw. Donator-Konzentrationen wurden durch Dotieren mit spektralreinem Cd bzw. Te von Johnson, Matthey Ltd., London, erhalten, die in abgewogenen Mengen mittels der gezeichneten Vorrichtung nach erfolgtem Aufschmelzen eingeworfen wurden. Die Störstellenkonzentration wurde durch Halleffektmessungen an Plättchen ermittelt, die von beiden Enden des Kristalls herausgeschnitten wurden, wobei in der Regel Unterschiede von der Grössenordnung 10% auftraten.

Die fertigen Kristalle wurden während zweier Tage bei 450° C getempert und hierauf durch Schleifen mit Carborundum in die endgültige Form gebracht. Zum Schluss wurden die Proben mit CP 4*) abgeätzt, womit eine glatte, spiegelnde Oberfläche erzielt wurde.

22. Elektrische Messungen an InSb und ihre Auswertung

Zur Untersuchung gelangten sieben Proben, an denen im Temperaturbereich von 80° K bis 700° K Halleffekt und Leitfähigkeit gemessen wurden. Ähnliche Messungen der elektrischen Eigenschaften von InSb sind bisher in grösserer Anzahl veröffentlicht worden ¹⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾²²⁾²⁶⁾³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾⁴⁰⁾. Ziel der vorliegenden Messungen war die Bestimmung der einzelnen Proben kennzeichnenden Störstellenkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie der Aktivierungsenergie und der effektiven Massen, mit denen die Suszeptibilitätsmessungen in Beziehung gebracht werden sollen. Der verwendete Wechselstrom-Kompensator mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Volt ist von MÜLLER und WIELAND ²³⁾ beschrieben worden. Die Messungen erfolgten an prismatischen Stäbchen mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 40$ mm, die auch für die Suszeptibilitätsmessungen verwendet wurden. Bei den Messungen oberhalb Zimmertemperatur dienten Schleifen aus dünnem Molybdändraht als Kontakte, welche unter Federzug die Probe umspannten. Ein Vakuumofen geringer thermischer Trägheit ermöglichte die rasche Einstellung der gewünschten Temperatur. Bei den Tieftemperaturmessungen, für welche ein Gaskryostat verwendet wurde, bestanden Stromzuführungen und Potentialsonden aus dünnem Kupferdraht, der mit Indium stumpf auf die Probe gelötet wurde.

Die Messergebnisse sind in Fig. 2-4 dargestellt.

Zur Auswertung der Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen benötigen wir die Beziehungen

$$R = - \frac{3 \pi}{8 e} \frac{n \mu_n^2 \alpha_n - p \mu_p^2 \alpha_p}{(n \mu_n + p \mu_p)^2} \quad (1)$$

$$\sigma = e (n \mu_n + p \mu_p), \quad (2)$$

*) Mischung von 15 cm³ Essigsäure, konz.; 25 cm³ Salpetersäure, konz.; 15 cm³ Flußsäure (48%); 0,3 cm³ Brom.

Größenordnung 10^{15} – 10^{16} cm⁻³, wobei der Anfang der Probe meist p -, das Ende meist n -leitend war.

Die Herstellung der Einkristalle erfolgte nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren durch Ziehen aus der Schmelze, wie sie auch von GREMELMAIER und MADELUNG¹¹⁾ beschrieben worden ist. Der Aufbau der verwendeten Apparatur geht aus Fig. 1 hervor. Der Ziehmechanismus gestattet, Zug- und Rotationsgeschwindigkeit des Keimes unabhängig voneinander mit Hilfe zweier Gleichstrommotoren zu regulieren. Der Keim,

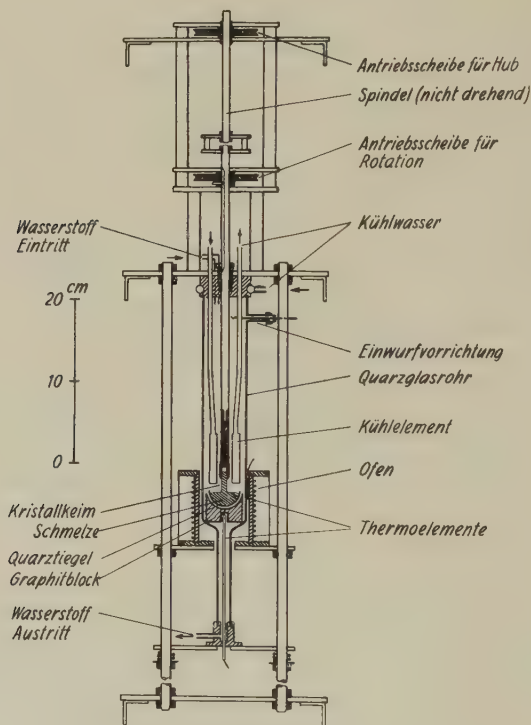


Fig. 1

Apparatur zum Ziehen von Einkristallen.

der vor dem Einsetzen mit Hilfe von Laue-Rückstrahlaufnahmen auf ca. 1 Grad genau orientiert wird, ist von einem in der Höhe verstellbaren, wasserdurchströmten Kühlelement umgeben. Der die Apparatur durchströmende Wasserstoff gestattet einen guten Wärmeaustausch. Gezogen wird in der $[111]$ -Richtung. Die Temperatur wird mittels eines Reglers auf ca. 1° stabilisiert. In der Regel wurden Kristalle von ca. 7 mm Durchmesser und 10 cm Länge gezogen, wobei nur ungefähr die Hälfte des Materials herausgezogen wurde, um eine genügende Homogenität zu

gewährleisten. Kristalle mit höheren Akzeptor- bzw. Donator-Konzentrationen wurden durch Dotieren mit spektralreinem Cd bzw. Te von Johnson, Matthey Ltd., London, erhalten, die in abgewogenen Mengen mittels der gezeichneten Vorrichtung nach erfolgtem Aufschmelzen eingeworfen wurden. Die Störstellenkonzentration wurde durch Halleffektmessungen an Plättchen ermittelt, die von beiden Enden des Kristalls herausgeschnitten wurden, wobei in der Regel Unterschiede von der Grössenordnung 10% auftraten.

Die fertigen Kristalle wurden während zweier Tage bei 450°C getempert und hierauf durch Schleifen mit Carborundum in die endgültige Form gebracht. Zum Schluss wurden die Proben mit CP 4*) abgeätzt, womit eine glatte, spiegelnde Oberfläche erzielt wurde.

22. Elektrische Messungen an InSb und ihre Auswertung

Zur Untersuchung gelangten sieben Proben, an denen im Temperaturbereich von 80°K bis 700°K Halleffekt und Leitfähigkeit gemessen wurden. Ähnliche Messungen der elektrischen Eigenschaften von InSb sind bisher in grösserer Anzahl veröffentlicht worden ¹⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾²²⁾²⁶⁾³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾⁴⁰⁾. Ziel der vorliegenden Messungen war die Bestimmung der die einzelnen Proben kennzeichnenden Störstellenkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie der Aktivierungsenergie und der effektiven Massen, mit denen die Suszeptibilitätsmessungen in Beziehung gebracht werden sollen. Der verwendete Wechselstrom-Kompensator mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Volt ist von MÜLLER und WIELAND ²³⁾ beschrieben worden. Die Messungen erfolgten an prismatischen Stäbchen mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 40$ mm, die auch für die Suszeptibilitätsmessungen verwendet wurden. Bei den Messungen oberhalb Zimmertemperatur dienten Schleifen aus dünnem Molybdändraht als Kontakte, welche unter Federzug die Probe umspannten. Ein Vakuumofen geringer thermischer Trägheit ermöglichte die rasche Einstellung der gewünschten Temperatur. Bei den Tieftemperaturmessungen, für welche ein Gaskryostat verwendet wurde, bestanden Stromzuführungen und Potentialsonden aus dünnem Kupferdraht, der mit Indium stumpf auf die Probe gelötet wurde.

Die Messergebnisse sind in Fig. 2–4 dargestellt.

Zur Auswertung der Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen benützen wir die Beziehungen

$$R = - \frac{3\pi}{8e} \frac{n\mu_n^2\alpha_n - p\mu_p^2\alpha_p}{(n\mu_n + p\mu_p)^2} \quad (1)$$

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (2)$$

*) Mischung von 15 cm^3 Essigsäure, konz.; 25 cm^3 Salpetersäure, konz.; 15 cm^3 Flußsäure (48%); $0,3\text{ cm}^3$ Brom.

Die daraus berechneten Werte für $T = 143^\circ \text{ K}$, eine Temperatur, bei der sich sämtliche untersuchten Proben noch im Gebiet der Störleitung befinden, sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Probe	$N_D - N_A$ [cm ⁻³]	$N_A - N_D$ [cm ⁻³]	μ_n (143° K) [cm ² Volt ⁻¹ sec ⁻¹]	μ_p (143° K) [cm ² Volt ⁻¹ sec ⁻¹]	b'
<i>n</i> -Typ	492	$6,2 \cdot 10^{15}$		$4,4 \cdot 10^4$		
	501	$5,5 \cdot 10^{17}$		$2,3 \cdot 10^4$		
	502	$8,0 \cdot 10^{18}$		$0,68 \cdot 10^4$		
<i>p</i> -Typ	472		$1,4 \cdot 10^{16}$		$1,3 \cdot 10^3$	29
	481		$3,6 \cdot 10^{16}$		$1,2 \cdot 10^3$	33
	471		$2,2 \cdot 10^{17}$		$0,82 \cdot 10^3$	27
	482		$5,9 \cdot 10^{17}$		$0,66 \cdot 10^3$	38

Störstellenkonzentration, Ladungsträgerbeweglichkeit und Beweglichkeitsverhältnis der untersuchten InSb-Proben.

Zur Abschätzung des Beweglichkeitsverhältnisses $b = \mu_n/\mu_p$ benutzen wir die von BRECKENRIDGE u. a.¹⁾ für *p*-Leiter im Übergangsgebiet aus (1) und (3) abgeleitete Beziehung

$$\frac{R_{\max}}{R_{\text{ex}}} = \frac{(b-1)^2}{4b}, \quad (5)$$

wobei R_{\max} das Maximum des Hallkoeffizienten und R_{ex} den Hallkoeffizienten im Gebiet vollständiger Ionisierung bedeuten. Diese Methode liefert eine untere Grenze für b , denn wie MADELUNG²¹⁾ theoretisch und WEISS³⁶⁾ und HARMAN u. a.¹²⁾ experimentell gezeigt haben, ist gerade im Übergangsgebiet R stark feldabhängig, und zwar nimmt der Maximalwert des Hallkoeffizienten mit wachsender Feldstärke ab. Eine Nachprüfung dieser Feldabhängigkeit an der Probe 471 ergab, dass der Maximalwert von R im Feldstärkebereich von 500 bis 10000 A/cm um einen Faktor 2 abnimmt. Da (1) die Näherung für schwache Magnetfelder darstellt, bei den Messungen an den übrigen Proben aber Felder von der Größenordnung 3000 A/cm Verwendung fanden, dürfte das wahre Beweglichkeitsverhältnis b ein Mehrfaches des nach (5) berechneten Wertes b' in Tab. 1 betragen. Die Annahme $b = 60$ scheint daher gerechtfertigt.

Zur Bestimmung der Eigenleitungs-Aktivierungsenergie ΔE_0 am absoluten Nullpunkt berechnen wir aus dem Hallkoeffizienten die Eigenleitungskonzentration n_i als Funktion der Temperatur. Für hinreichend grosses Beweglichkeitsverhältnis b gilt nach MADELUNG und WEISS²²⁾

$$n_i^2 = np = \frac{3\pi}{8eR} \left(\frac{3\pi}{8eR} + n_s \right), \quad (6)$$

wobei $n_s = N_D - N_A$ die aus der Hallkonstanten bei tiefen Temperaturen ermittelte Konzentration der nicht kompensierten Störstellen bedeutet. Andererseits liefert die Theorie

$$n_i^2 = n p = 4 \left[\frac{2 \pi m k}{h^2} \right]^3 \left[\frac{1}{f_n f_p} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\beta}{k}} T^3 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}, \quad (7)$$

wenn eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Form $\Delta E = \Delta E_0 - \beta T$ angenommen wird. Dabei bedeutet m die Elektronenmasse, k die Boltzmannsche Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und $f_{n,p} = m/m_{n,p}$ die Freiheitszahl der Elektronen bzw. Löcher. Trägt man $\log (n_i^2/T^3)$ als Funktion von $1/T$ auf, so ergibt sich demnach ΔE_0 aus der Steigung der betreffenden Geraden. Diese Auswertemethode, angewandt auf die Proben 472, 481 und 492 (Fig. 5), liefert für die Aktivierungsenergie den Wert $\Delta E_0 = 0,26$ eV in guter Übereinstimmung mit den Werten von HROSTOWSKI u. a.¹⁵⁾ (0,26 eV) und MADELUNG und WEISS²²⁾ (0,27 eV).

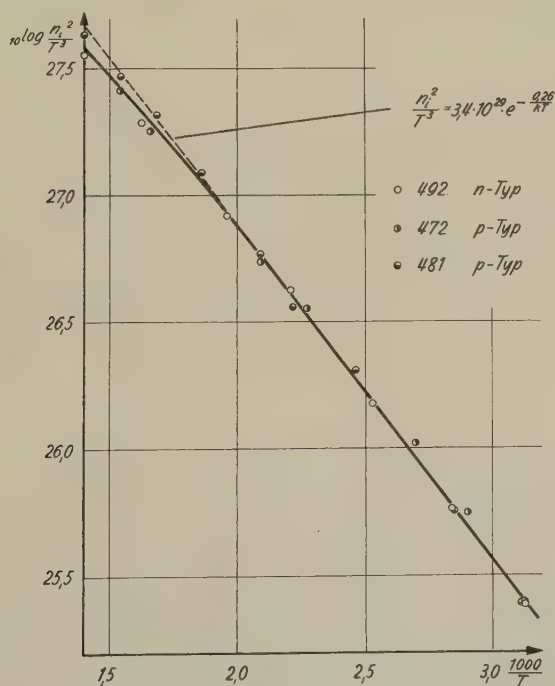


Fig. 5

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

n_i^2/T^3 [$\text{cm}^{-6} \text{ Grad}^{-3}$] als Funktion von $1/T$.

Die daraus berechneten Werte für $T = 143^\circ \text{ K}$, eine Temperatur, bei der sich sämtliche untersuchten Proben noch im Gebiet der Störleitung befinden, sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Probe	$N_D - N_A$ [cm ⁻³]	$N_A - N_D$ [cm ⁻³]	μ_n (143° K) [cm ² Volt ⁻¹ sec ⁻¹]	μ_p (143° K) [cm ² Volt ⁻¹ sec ⁻¹]	b'
<i>n</i> -Typ	492	$6,2 \cdot 10^{15}$		$4,4 \cdot 10^4$		
	501	$5,5 \cdot 10^{17}$		$2,3 \cdot 10^4$		
	502	$8,0 \cdot 10^{18}$		$0,68 \cdot 10^4$		
<i>p</i> -Typ	472		$1,4 \cdot 10^{16}$		$1,3 \cdot 10^3$	29
	481		$3,6 \cdot 10^{16}$		$1,2 \cdot 10^3$	33
	471		$2,2 \cdot 10^{17}$		$0,82 \cdot 10^3$	27
	482		$5,9 \cdot 10^{17}$		$0,66 \cdot 10^3$	38

Störstellenkonzentration, Ladungsträgerbeweglichkeit und Beweglichkeitsverhältnis der untersuchten InSb-Proben.

Zur Abschätzung des Beweglichkeitsverhältnisses $b = \mu_n/\mu_p$ benützen wir die von BRECKENRIDGE u. a.¹⁾ für *p*-Leiter im Übergangsgebiet aus (1) und (3) abgeleitete Beziehung

$$\frac{R_{\max}}{R_{\text{ex}}} = \frac{(b-1)^2}{4b}, \quad (5)$$

wobei R_{\max} das Maximum des Hallkoeffizienten und R_{ex} den Hallkoeffizienten im Gebiet vollständiger Ionisierung bedeuten. Diese Methode liefert eine untere Grenze für b , denn wie MADELUNG²¹⁾ theoretisch und WEISS³⁶⁾ und HARMAN u. a.¹²⁾ experimentell gezeigt haben, ist gerade im Übergangsgebiet R stark feldabhängig, und zwar nimmt der Maximalwert des Hallkoeffizienten mit wachsender Feldstärke ab. Eine Nachprüfung dieser Feldabhängigkeit an der Probe 471 ergab, dass der Maximalwert von R im Feldstärkebereich von 500 bis 10000 A/cm um einen Faktor 2 abnimmt. Da (1) die Näherung für schwache Magnetfelder darstellt, bei den Messungen an den übrigen Proben aber Felder von der Größenordnung 3000 A/cm Verwendung fanden, dürfte das wahre Beweglichkeitsverhältnis b ein Mehrfaches des nach (5) berechneten Wertes b' in Tab. 1 betragen. Die Annahme $b = 60$ scheint daher gerechtfertigt.

Zur Bestimmung der Eigenleitungs-Aktivierungsenergie ΔE_0 am absoluten Nullpunkt berechnen wir aus dem Hallkoeffizienten die Eigenleitungskonzentration n_i als Funktion der Temperatur. Für hinreichend grosses Beweglichkeitsverhältnis b gilt nach MADELUNG und WEISS²²⁾

$$n_i^2 = n p = \frac{3\pi}{8eR} \left(\frac{3\pi}{8eR} + n_s \right), \quad (6)$$

wobei $n_s = N_D - N_A$ die aus der Hallkonstanten bei tiefen Temperaturen ermittelte Konzentration der nicht kompensierten Störstellen bedeutet. Anderseits liefert die Theorie

$$n_i^2 = n p = 4 \left[\frac{2 \pi m k}{h^2} \right]^3 \left[\frac{1}{f_n f_p} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\beta}{k}} T^3 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}, \tag{7}$$

wenn eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Form $\Delta E = \Delta E_0 - \beta T$ angenommen wird. Dabei bedeutet m die Elektronenmasse, k die Boltzmannsche Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und $f_{n,p} = m/m_{n,p}$ die Freiheitszahl der Elektronen bzw. Löcher. Trägt man $\log (n_i^2/T^3)$ als Funktion von $1/T$ auf, so ergibt sich demnach ΔE_0 aus der Steigung der betreffenden Geraden. Diese Auswertemethode, angewandt auf die Proben 472, 481 und 492 (Fig. 5), liefert für die Aktivierungsenergie den Wert $\Delta E_0 = 0,26$ eV in guter Übereinstimmung mit den Werten von HROSTOWSKI u. a.¹⁵⁾ (0,26 eV) und MADELUNG und WEISS²²⁾ (0,27 eV).

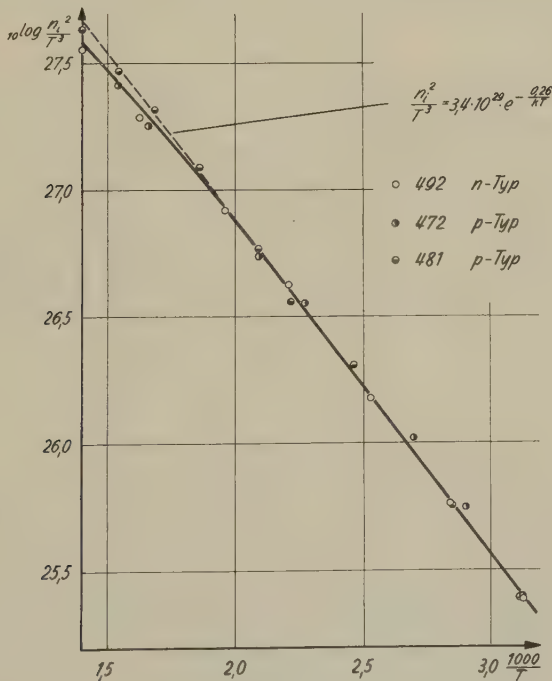


Fig. 5
Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.
 n_i^2/T^3 [$\text{cm}^{-6} \text{ Grad}^{-3}$] als Funktion von $1/T$.

Aus dem Ordinatenabschnitt der in Fig. 5 eingezeichneten Geraden lässt sich der temperaturunabhängige Faktor in (7) bestimmen, welcher ausser universellen Konstanten das Produkt $f_n f_p$ der Freiheitszahlen und den Temperaturkoeffizienten β der Aktivierungsenergie enthält. Durch Einsetzen des von ROBERTS und QUARRINGTON²⁸⁾ aus optischen Messungen bestimmten Wertes $\beta = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV Grad}^{-1}$ erhält man für das Produkt der Freiheitszahlen den Wert $f_n f_p = 156$. Zur Abschätzung der Einzelwerte f_n und f_p verwenden wir probeweise die Beziehung $f_n/f_p = b^{2/5}$, welche unter der Voraussetzung gleicher Deformationspotentiale gilt. Mit einem Beweglichkeitsverhältnis $b = 60$ ergeben sich dann für die Freiheitszahlen die Werte

$$f_n = 28,4 \qquad f_p = 5,5$$

und für die effektiven Massen

$$m_n = 0,035 m \qquad m_p = 0,18 m.$$

Diese Werte stimmen gut mit den von WEISS³⁸⁾ aus der differentiellen Thermospannung für $T = 333^\circ \text{ K}$ ermittelten ($m_n = 0,037 m$ und $m_p = 0,18 m$) überein.

WEISS hat gezeigt, dass es sinnvoll ist, eine mit steigender Temperatur zunehmende effektive Elektronenmasse einzuführen. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie nach dem beschriebenen graphischen Verfahren erfordert dies eine Korrektur von ΔE_0 nach kleineren Werten. Berücksichtigt man andererseits die wegen der kleinen effektiven Elektronenmasse schon bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzende Entartung des Elektronengases, so macht dies eine Korrektur im entgegengesetzten Sinne notwendig. Da die beiden Einflüsse sich grössenordnungsmässig kompensieren, scheint es gerechtfertigt, den Wert $\Delta E_0 = 0,26 \text{ eV}$ beizubehalten.

23. Magnetische Suszeptibilität von *InSb* .

Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgten mit der von BUSCH und MOOSER²⁾ beschriebenen Apparatur mit $\pm 3\%$ absoluter und $\pm 1\%$ relativer Genauigkeit. Die prismatischen Proben mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 40 \text{ mm}$ wurden in dünnwandigen, oben offenen Quarzglasröhrchen an einem Quarzfaden aufgehängt. Im Temperaturbereich von 80° K bis 700° K weisen die sechs untersuchten Proben den in Fig. 6 dargestellten Verlauf der Suszeptibilität*) auf¹⁹⁾. Wie schon die Messungen von

*) χ bedeutet im folgenden eine Volumensuszeptibilität, während χ je nach der näheren Bezeichnung eine spezifische oder eine molare Suszeptibilität bedeutet.

STEVENS und CRAWFORD³²⁾ gezeigt haben, nimmt bei tiefen Temperaturen die diamagnetische Suszeptibilität mit wachsender Temperatur ab, steigt bei den reineren Proben nach Erreichen eines Minimums wieder an und durchläuft bei ca. 600° K ein Maximum. Die Messwerte in Fig. 6 sind so eingezeichnet, dass die Kurven im Gebiet des Maximums zusammenfallen. Da für diese Temperatur die Streuung der Absolutwerte innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 3\%$ liegt und sich die Proben schon weitgehend im Eigenleitungsgebiet befinden, ist diese Verschiebung wenigstens für die reineren Proben 492, 472, 481 und 471 gerechtfertigt.

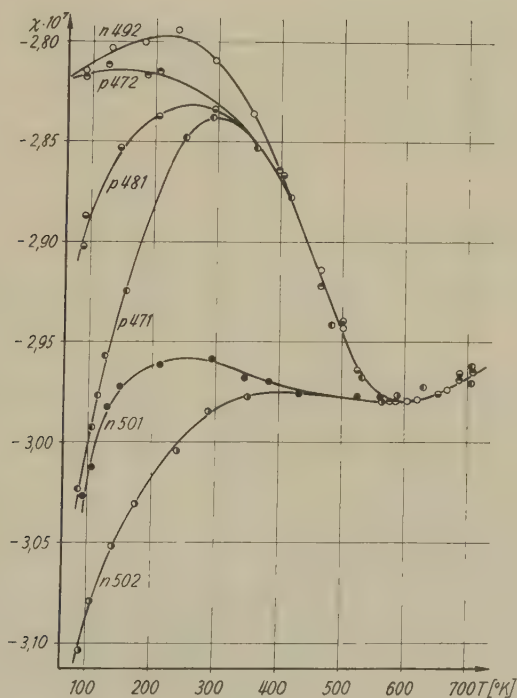


Fig. 6

Spezifische magnetische Suszeptibilität von InSb als Funktion der Temperatur.

24. Magnetische Messungen an weiteren Halbleitern

Um weiteren Aufschluss über das magnetische Verhalten der im Diamant- bzw. Zinkblendegitter kristallisierenden Halbleiter zu erhalten, wurde die magnetische Suszeptibilität von Si, GaP, GaAs, GaSb, InP, In P_{0,2}As_{0,8} und InAs nach derselben Methode im Temperaturbereich von

60° K bis nahe an den jeweiligen Schmelzpunkt gemessen. Die verwendeten Präparate aus dem reinsten erhältlichen Material waren polykristallin, bestanden aber meist aus nur wenigen, relativ grossen Kristalliten. An einzelnen Proben wurden ausserdem Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2
Magnetische Suszeptibilität einiger Halbleiter

Substanz Probe-Nr.	Daten aus elektr. Messungen		$-\chi_{\text{exp}} \cdot 10^6$ pro g bei 20°C	$-\chi_{\text{exp}} \cdot 10^6$ pro Mol bei 20°C	$-\chi_{\text{G exp}} \cdot 10^6$ pro Mol bei 20°C
	Störstellenkonz. [cm ⁻³]	ΔE_0 [eV]			
Si { E2 E3 E4	$p < 5 \cdot 10^{13}$	1,12	0,111	3,12	3,12
Ge { 1S T37 D22	$n < 5 \cdot 10^{14}$	0,75	0,105	7,63	7,57
α -Sn Ch 9	$n \cong 10^{17}$	0,08	0,310 (0°C)	36,8 (0°C)	(31,5)
GaP 1	—	2,4	0,274	27,6	27,6
GaAs 1	—	1,4	0,224	32,4	32,4
GaSb 1	$p = 6,4 \cdot 10^{16}$	0,77	0,201	38,4	38,4
InP 1	n -typ	1,34	0,313	45,6	45,6
InP _{0,2} As _{0,8} 1	$n = 1,9 \cdot 10^{16}$	0,63	0,282	51,0	50,8
InAs 1	$n = 7,0 \cdot 10^{17}$	0,47	0,301	57,2	55,3
InSb 492	$n = 6,2 \cdot 10^{15}$	0,26	0,281	66,5	65,9

Die Resultate der Suszeptibilitätsmessungen sind in Fig. 7 wiedergegeben, in der ausserdem die Kurven für Ge und α -Sn eingetragen sind.

Eine gewisse Systematik ist augenscheinlich. Sämtliche Substanzen sind im gesamten Temperaturgebiet diamagnetisch, und ihre molare Suszeptibilität nimmt in der Reihe Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InP_{0,2}As_{0,8}, InAs, α -Sn, InSb dem absoluten Betrage nach zu. In allen Fällen zeigt sich eine Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur im Gebiet der tiefen Temperaturen (Tieftemperaturast) und in einigen Fällen ein erneutes Anwachsen bei hohen Temperaturen (Hochtemperaturast). Die Reinheit der Proben, welche der Fig. 7 zu Grunde liegen, dürfte mit Ausnahme von InP_{0,2}As_{0,8}, InAs und InSb so hoch liegen, dass die wiedergegebenen Kurven als charakteristisch für die betreffende Substanz angesehen werden können.

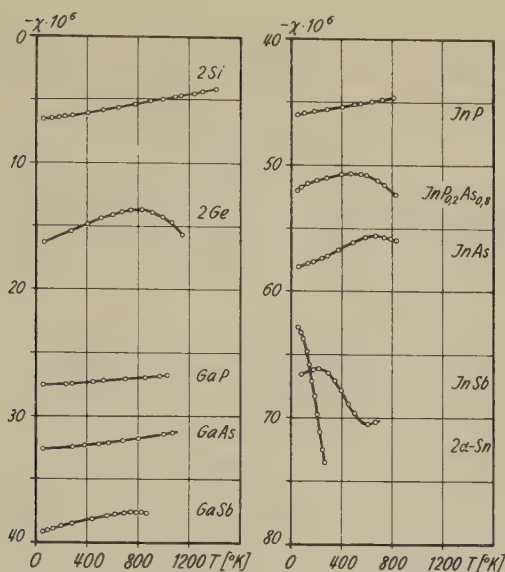


Fig. 7

Die molare magnetische Suszeptibilität einiger Halbleiter als Funktion der Temperatur.

3. Auswertung und Diskussion der magnetischen Messungen

31. Die magnetische Suszeptibilität reiner Halbleiter

Das Ziel unserer Untersuchungen wird darin bestehen, die beobachteten Absolutwerte und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität elektronentheoretisch zu deuten. In Anlehnung an frühere Untersuchungen²⁾⁸⁾ ist eine Aufspaltung der totalen Suszeptibilität in verschiedene Anteile angezeigt, die sich als Folge der bei der Berechnung vernachlässigten Wechselwirkung additiv verhalten mögen. Zur Berechnung der Suszeptibilität eines idealen Halbleiters (sämtliche äquivalente Gitterplätze und nur solche von Atomen gleicher Sorte besetzt) teilen wir sämtliche in ihm enthaltenen Elektronen entsprechend ihrer energetischen Lage in drei Gruppen ein, nämlich in

1. Rumpfelektronen, das heisst Elektronen auf inneren Schalen,
2. Valenzelektronen,
3. freie Ladungsträger, das heisst Elektronen im Leitungs- und Löcher im Valenzband.

Dieser Einteilung entsprechen drei Arten der Näherung bei der Berechnung der zugehörigen Suszeptibilitätsbeiträge:

Für stark gebundene Elektronen berechnet sich der diamagnetische Beitrag abgeschlossener Schalen nach der Formel von LARMOR-LANGEVIN

$$\kappa_A = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_k^i \overline{r_k^2}, \quad (8)$$

wobei N die Anzahl der Atome pro cm^3 , r_k den Abstand des k -ten Elektrons vom Atommittelpunkt bedeutet und die Summation sich über alle i Elektronen des Atomrumpfes erstreckt. Dieser Beitrag entspricht dem Magnetismus freier Ionen.

Für den andern Extremfall, denjenigen quasifreier Elektronen bzw. Löcher, ergibt sich nach LANDAU-PEIERLS als Beitrag zur Suszeptibilität, abgesehen vom Spin-Paramagnetismus,

$$\kappa_L = -\frac{\mu_B^2}{3} \frac{\partial n_0}{\partial \xi} \overline{F^2}, \quad (9)$$

wobei F^2 im wesentlichen die mittlere Krümmung der Energieflächen, n_0 die Elektronenkonzentration für verschwindendes Magnetfeld, ξ die Fermi-Grenzenergie und μ_B das Bohrsche Magneton bedeutet.

Den mittleren Fall, denjenigen fast gebundener Elektronen, hat PEIERLS²⁷⁾ behandelt. Er zeigt, dass ihr Beitrag zur Suszeptibilität sich im wesentlichen aus drei Anteilen κ_1 , κ_2 und κ_3 zusammensetzt, wobei κ_1 und κ_3 formal κ_A bzw. κ_L entsprechen, während κ_2 von der Form*)

$$\kappa_2 = \frac{kT}{V} \int \varepsilon_1 g'(E(k)) d\tau \quad (10)$$

$$g(E) = \ln \left(1 + e^{\frac{\xi - E}{kT}} \right)$$

kein Analogon besitzt und sich anschaulich kaum deuten lässt. Es kann gezeigt werden, dass κ_2 für sehr schmale Bänder (Rumpfelektronen) und für vollständig freie Elektronen verschwindet, ferner dass sein Vorzeichen positiv sein kann. Eine rohe Abschätzung des Absolutwertes zeigt, dass κ_2 von derselben Größenordnung wie κ_1 sein kann.

Es liegt nahe, diesen Fall auf die Valenzelektronen in Halbleitern anzuwenden, wobei zum vornherein $\kappa_3 = 0$ wird, da es sich um ein bei den betrachteten Temperaturen praktisch voll besetztes Band handelt.

Auf Grund dieser Einteilung der Elektronen eines idealen Halbleiters lässt sich dessen molare Suszeptibilität χ in erster Näherung in folgender Weise zusammensetzen:

$$\chi = \chi_{\text{ion}} + \chi_V + \chi_L, \quad (11)$$

*) F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, New York 1940, S. 594.

wobei die verschiedenen Anteile die folgende Bedeutung haben:

χ_{ion} stellt den temperaturunabhängigen Beitrag der Rumpfelektronen dar, im Falle des Si also Elektronen der K - und L -Schale, und lässt sich für eine erste Abschätzung nach (8) berechnen. Andererseits findet man auf Grund magnetischer Messungen bestimmte Ionenssuszeptibilitäten zum Beispiel in den Tabellen von KLEMM¹⁸⁾.

Erheblich grössere Schwierigkeiten stellen sich der Berechnung des Anteils der Valenzelektronen entgegen, den wir in Anlehnung an PEIERLS schreiben

$$\chi_V = \chi_{V1} + \chi_{V2}. \quad (12)$$

Ohne Kenntnis der exakten Ladungsverteilung und damit des Charakters der chemischen Bindung ist eine Berechnung von χ_V grundsätzlich unmöglich. Es zeigt sich aber, dass es in zahlreichen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führt, wenn man χ_{V2} vernachlässigt und χ_{V1} mit Hilfe von (8) abschätzt, wobei für r_k die kovalenten Bindungsradien eingesetzt werden und die Summation sich über sämtliche Valenzelektronen erstreckt. Für den Suszeptibilitätsbeitrag der Valenzelektronen ist eine Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten, die einerseits mit der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters gekoppelt ist, andererseits aber auch die Folge einer Änderung der chemischen Bindung mit der Temperatur sein kann.

Der Term χ_{V2} enthält unter anderen auch (siehe auch ENZ⁹⁾) einen dem Van-Vleck-Paramagnetismus von Molekülen analogen Anteil, auf den KRUMHANSL und BROOKS²⁰⁾ hingewiesen haben. Die Änderung der Anregungsenergie für virtuelle Übergänge der Valenzelektronen ins Leitungsband, die mit der Variation der Breite der verbotenen Zone gekoppelt ist, wird von diesen Autoren für die Temperaturabhängigkeit der Gittersuszeptibilität verantwortlich gemacht.

Von grösstem Interesse im Falle eines Halbleiters ist der Beitrag χ_L der Ladungsträger. Dieser Anteil wächst mit steigender Temperatur entsprechend der Zunahme der Konzentration der Elektronen und Löcher und setzt sich aus einem para- und einem diamagnetischen Anteil zusammen. Das Vorzeichen von χ_L hängt wesentlich von den effektiven Massen der Ladungsträger ab. Für einen nicht entarteten Eigenhalbleiter ergibt sich für χ_L ein Ausdruck von der Form

$$\chi_L = a T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}, \quad (13)$$

wobei a und b Konstanten sind, die sich elektronentheoretisch berechnen lassen. Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen der Beitrag χ_L wesentlich temperaturunabhängig ist, bietet sich daher bei den Halbleitern die

Tabelle 3

Vergleich von experimentellen und abgeschätzten Werten
der molaren Gittersuszeptibilität

Subst.	Elektronen- zahl pro Formel- einheit	Gitter- konst. [Å]	$-\chi_{\text{ion}} \cdot 10^6$	$-\chi_{V1} \cdot 10^6$	$-\chi_G \cdot 10^6$ abgesch.	$-\chi_G \cdot 10^6$ exp. bei 20°C	$\Delta\chi_G \cdot 10^6$
C ₂ (Diam.)	12	3,56	0,2	13,4	13,6	11,8	+ 1,8
Si ₂	28	5,417	3,0	31,0	34,0	6,2	+27,8
Ge ₂	64	5,647	14	33,8	47,8	15,2	+32,6
Sn ₂ (α)	100	6,46	32	44,4	76,4	(63,0)	(+ 13,4)
GaN	38	$\begin{cases} a = 3,17 \\ c = 5,15 \end{cases}$	8	(23,4)	(31,4)	27,8	(+ 3,6)
GaP	46	5,436	9	31,6	40,6	27,6	+13,0
GaAs	64	5,635	14	33,6	47,6	32,4	+15,2
GaSb	82	6,118	22	38,7	60,7	38,4	+22,3
InN	56	$\begin{cases} a = 3,53 \\ c = 5,69 \end{cases}$	19	(28,9)	(47,9)	41,2	(+ 6,7)
InP	64	5,86	20	37,1	57,1	45,6	+11,5
InP _{0,2} As _{0,8}	78,4	6,00	24	38,7	62,7	50,8	+11,9
InAs	82	6,04	25	39,1	64,1	55,3	+ 8,8
InSb	100	6,475	33	44,2	77,2	65,9	+11,3

geschlagene Van-Vleck-Paramagnetismus mit zunehmender Breite ΔE der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband ab. Es wäre deshalb interessant, die $\Delta\chi_G$ -, ΔE_V - und ΔE -Werte von Substanzen mit ähnlichem Bänderschema miteinander zu vergleichen. SERAPHIN²⁹⁾ hat theoretisch anhand eines eindimensionalen Modelles gezeigt, dass für isoelektronische Reihen beim Übergang vom elementaren Halbleiter zu Verbindungen mit wachsendem heteropolarem Bindungsanteil ein Anwachsen der Aktivierungsenergie und eine Abnahme der Breite des Valenzbandes zu erwarten ist. Die experimentell ermittelten ΔE -Werte bestätigen diese Voraussage, während Daten über die Breite des Valenzbandes, zum Beispiel aus spektroskopischen Messungen im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen, für III-V-Verbindungen noch ausstehen. Legen wir das Seraphinsche Resultat zugrunde, so erwarten wir für χ_{V2} beim Übergang vom Element zur isoelektronischen III-V-Verbindung sowohl durch die Änderung von ΔE , wie auch von ΔE_V eine Abnahme. Die ermittelten $\Delta\chi_G$ -Werte stehen mit dieser Voraussage in Einklang. Ein Vergleich der $\Delta\chi_G$ -Werte von Verbindungen mit gemeinsamer A^{III} -Komponente kann unter Vorbehalten in ähnlichem Sinne gedeutet werden.

33. Die Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils

Da bei der Reinheit der untersuchten Proben (mit Ausnahme von InP_{0,2}As_{0,8}, InAs und InSb) die im Gebiet tiefer Temperaturen noch vorhandenen Ladungsträger für einen merklichen Beitrag χ_L zur Gesamtsuszeptibilität nicht ausreichen, werden wir dazu geführt, den in diesem Temperaturgebiet beobachteten Gang von χ der Gittersuszeptibilität $\chi_G = \chi_{\text{ion}} + \chi_{V1} + \chi_{V2}$ zuzuschreiben. (STEVENS und CRAWFORD, KRUMHANSL und BROOKS.) Während χ_{ion} als Beitrag der inneren Elektronenschalen praktisch temperaturunabhängig sein wird, ist für χ_{V1} nur eine Variation nach Massgabe der thermischen Gitterausdehnung zu erwarten, welche zur Erklärung des gemessenen Effekts grössenordnungsmässig nicht ausreicht und zudem entgegengesetztes Vorzeichen aufweist. Hingegen ist über die Breite des Valenzbandes ΔE_V bzw. über die Aktivierungsenergie ΔE eine wesentliche Temperaturabhängigkeit des Anteils χ_{V2} zu erwarten. Es wäre deshalb interessant, die relative Änderung von $\Delta\chi_G$ mit der Temperatur mit derjenigen von ΔE_V und von ΔE für verschiedene Substanzen zu vergleichen. Nun stehen für ΔE und dessen Temperaturkoeffizienten aus elektrischen und optischen Messungen für die meisten der hier interessierenden Stoffe genügend experimentelle Daten zur Verfügung, während über ΔE_V und insbesondere dessen Temperaturkoeffizienten wenig ausgesagt werden kann. Es scheint aber plausibel, für die Breite des Valenzbandes eine lineare Zunahme mit der Temperatur anzunehmen. Dem Vorzeichen nach kann somit der beobachtete Temperaturgang von χ_G sowohl mit der Änderung von ΔE wie auch mit derjenigen von ΔE_V erklärt werden.

Tabelle 4

Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Gittersuszeptibilität und Aktivierungsenergie

Subst.	$\frac{d\chi_G}{dT} \cdot 10^9$ pro Mol bei 20°C	$\Delta\chi_G \cdot 10^6$ pro Mol	$\frac{1}{\Delta\chi_G} \cdot \frac{d\chi_G}{dT}$ bei 20°C [10 ⁻² %/Grad]	$\beta \cdot 10^4$ [eV/Grad]	ΔE bei 20°C [eV]	$\beta/\Delta E$ [10 ⁻² %/Grad]
Si ₂	1,5	27,8	0,5	4,0	1,0	4,0
Ge ₂	3,5	32,6	1,1	4,4	0,62	7,1
GaP	(0,9)	13,0	(0,7)	5,4	2,2	2,5
GaAs	(1,0)	15,2	(0,7)	5,0	1,3	3,8
GaSb	2,8	22,3	1,3	3,5	0,67	5,2
InP	1,8	11,5	1,5	4,6	1,2	3,8
InP _{0,2} As _{0,8}	1,8	11,9	1,5			
InAs	3,4	8,8	3,8	3,5	0,37	9,5
InSb	(0,4)	11,3	(0,3)	2,9	0,18	16

Unter der Voraussetzung einer Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Form $\Delta E = \Delta E_0 - \beta T$ beträgt der relative Temperaturkoeffizient der Aktivierungsenergie $-\beta/\Delta E$. Dieser Wert ist zusammen mit $(1/\Delta\chi_G) \cdot (d\chi_G/dT)$ für die untersuchten Substanzen in Tabelle 4 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die relative Änderung von $\Delta\chi_G$ mit der Temperatur durchwegs kleiner ist als diejenige von ΔE . Da aber ΔE eine untere Grenze darstellt für die Anregungsenergie der betreffenden virtuellen Übergänge, wird mit $\beta/\Delta E$ die zu erwartende Temperaturabhängigkeit von $\Delta\chi_G$ überschätzt.

34. Die Ladungsträgersuszeptibilität

In allgemeiner Form lautet der Ausdruck für die Suszeptibilität der quasifreien Elektronen

$$\kappa_n = \mu_B^2 \frac{\partial n}{\partial \xi} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right), \quad (15)$$

wobei der positive Term den Spinparamagnetismus und der negative, bei Halbleitern meist überwiegende Term den Bahndiamagnetismus darstellt. Eine Berechnung von $\overline{F^2}$ ist nur auf Grund einer exakten Kenntnis der Energie-Impulsbeziehung $E(k_x, k_y, k_z)$ möglich. Für kubische Kristallsymmetrie, polykristallines Material und mit den Hauptachsen zusammenfallendes Koordinatensystem wird

$$\overline{F^2} = \overline{f_{xx} f_{yy}} - \overline{f_{xy}^2} \quad (16)$$

mit

$$f_{r,s} = \frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_r \partial k_s} \quad r, s = x, y, z, \quad (17)$$

wobei die Mittelwertbildung in (16) über die besetzten Zustände erfolgt. Praktisch wird es sich meist darum handeln, $\overline{F^2}$ aus Suszeptibilitätsmessungen zu bestimmen und durch Vergleich mit dem aus elektrischen Messungen (differentielle Thermospannung, Kombination von Halleffekt- und optischen Messungen) ermittelten Wert von f , der für die Eigenwertdichte massgebend ist, oder mit dem aus der Cyclotronresonanz erhaltenen Wert Schlüsse auf die Struktur der Energieflächen zu ziehen*).

Für kugelförmige Energieflächen ist leicht einzusehen, dass

$$f^2 = \overline{F^2}. \quad (18)$$

Für die Elektronenkonzentration n gilt mit Einschluss des Falles der Entartung

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m kT}{\hbar^2 f_n} \right]^{\frac{3}{2}} F_{\frac{3}{2}}(\alpha) \quad (19)$$

*) Über die Berechnung von $\overline{F^2}$ und von f aus den mit Hilfe der Cyclotronresonanz bestimmten effektiven Massen siehe z. B. ENZ⁸⁾.

mit

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{1 + e^{x-\alpha}} dx, \quad \alpha = \frac{\zeta - E_{on}}{kT},$$

E_{on} = unterer Rand des Leitungsbandes.

Daraus folgt

$$\frac{\partial n}{\partial \zeta} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m kT}{h^2 f_n} \right]^{\frac{3}{2}} F'_{\frac{1}{2}}(\alpha) \frac{1}{kT} = \frac{n}{kT} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \quad (20)$$

und für den Beitrag der Leitungselektronen zur Suszeptibilität

$$\chi_n = \frac{\mu_B^2 n}{kT} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right) \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)}. \quad (21)$$

Ein entsprechender Ausdruck gilt für die Löcher. Somit wird die spezifische Gesamt-Ladungsträgersuszeptibilität

$$\chi_L = \frac{\mu_B^2}{\varrho kT} \sum_i n_i \left(1 - \frac{\overline{F_i^2}}{3} \right) \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)} \quad \varrho = \text{Dichte}, \quad (22)$$

wobei sich die Summation über alle Sorten von Ladungsträgern (Elektronen und Löcher verschiedener Masse) erstreckt. In diesen Ausdruck geht über n_i und $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)/F_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)$ die Fermi-Grenzenergie ζ ein, die ihrerseits durch die Neutralitätsbedingung festgelegt wird.

Für einen nicht entarteten Eigenhalbleiter finden BUSCH und MOOSER

$$\chi_L = \frac{2\mu_B^2}{\varrho} \left[\frac{2\pi m}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{\left(2 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} - \frac{\overline{F_p^2}}{3} \right)}{(f_n f_p)^{\frac{3}{4}}} (kT)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (23)$$

womit die in (13) auftretenden Konstanten a und b erklärt sind. Ebenso lässt sich für einen nicht entarteten Störhalbleiter ein geschlossener Ausdruck angeben. Für Ladungsträger einer Sorte ergibt sich ein Verlauf der diamagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur, wie er in Fig. 9 zusammen mit der Ladungsträgerkonzentration für einen sehr reinen und für einen mässig verunreinigten Halbleiter schematisch dargestellt ist.

Für eine Anzahl der untersuchten Substanzen lässt sich der experimentell ermittelte Temperaturverlauf der Suszeptibilität weitgehend als Überlagerung einer einzigen solchen Standard-Ladungsträgersuszeptibilitätskurve über den mit steigender Temperatur linear abnehmenden Gitteranteil interpretieren. Abweichungen von diesem einfachen Verlauf können bedingt sein durch

a) Entartung des Ladungsträrgases, besonders bei hohen und tiefen Temperaturen,

b) Abweichungen der Bandstruktur von der Standardform im Falle starker Entartung,

c) Nicht linearen Temperaturverlauf des Gitteranteils, insbesondere Flachwerden bei tiefen Temperaturen.

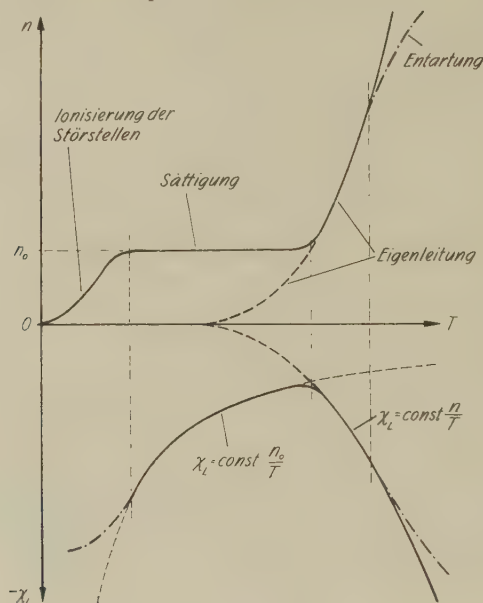


Fig. 9

Ladungsträgerkonzentration n und Ladungsträgersuszeptibilität χ_L als Funktion der Temperatur (schematisch).

Die Temperatur T_B , bei welcher die diamagnetische Suszeptibilität das Minimum durchläuft, ist in den meisten Fällen näherungsweise durch die empirische Beziehung $T_B[^\circ\text{K}] \cong 1000 \Delta E_0[\text{eV}]$ gegeben. Eine strenge Begründung dieser Regel lässt sich nicht geben. Für Eigenhalbleiter mit gleichen Temperaturkoeffizienten des Gitteranteils und gleichen $\overline{F^2}$ -Werten der Ladungsträger lässt sich zwar zeigen, dass T_B mit der Aktivierungsenergie ΔE_0 wächst. Doch ist im konkreten Falle keine dieser Voraussetzungen erfüllt.

Wie aus Fig. 7 hervorgeht, weisen alle Substanzen, bei denen im untersuchten Temperaturintervall die Ladungsträgersuszeptibilität in Erscheinung tritt, Aktivierungsenergien auf, die unter 1 eV liegen. Für GaSb ($\Delta E_0 = 0,77$ eV) ist der Ladungsträgeranteil bei der höchsten Mess-temperatur noch so gering, dass wir auf eine Auswertung verzichten. Es bleiben ausser α -Sn, wofür wir auf die Arbeit von BUSCH und MOOSER verweisen, die Substanzen Ge, $\text{InP}_{0,2}\text{As}_{0,8}$, InAs und InSb, deren Suszeptibilitätsverlauf im folgenden deutet werden soll.

35. Germanium

ENZ⁸⁾ hat den Hochtemperaturast der von BUSCH und HELFER³⁾ gemessenen Kurven unter der Voraussetzung gedeutet, dass der Gitteranteil der Suszeptibilität temperaturunabhängig sei. Der Verlauf der Kurven unterhalb 800°K und die seither an andern Substanzen gewonnenen Ergebnisse rechtfertigen es jedoch, diese Annahme zugunsten der eines mit wachsender Temperatur linear abnehmenden Gitteranteils fallen zu lassen. In Ergänzung der Arbeit von STEVENS u. a.³³⁾, die sich auf den Verlauf der Suszeptibilität im Gebiet der Störleitung beschränkt, versuchen wir deshalb, die gemessene Kurve auch im Gebiet der Eigenleitung unter den neuen Voraussetzungen zu deuten.

Wir gehen von Messungen an Ge mit Störstellenkonzentrationen von weniger als $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ aus, dessen Suszeptibilität im Temperaturbereich von 200–500°K annähernd linear verläuft (Fig. 10). Für die niedrige Ladungsträgerkonzentration in diesem Temperaturgebiet erwarten wir nur einen geringen Beitrag zur Suszeptibilität. Die beobachtete Suszeptibilität fassen wir deshalb bis auf eine kleine Korrektur als Gittersuszeptibilität auf.

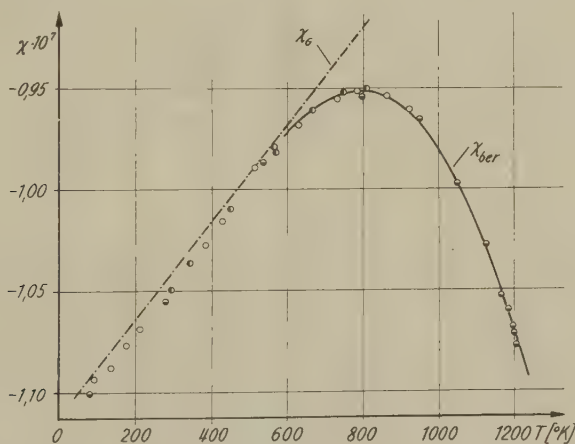


Fig. 10

Spezifische magnetische Suszeptibilität von Ge als Funktion der Temperatur.

Für die totale Suszeptibilität im Eigenleitungsgebiet machen wir gemäss den neuen Voraussetzungen den Ansatz

$$\chi = \chi_0 + BT - A \sqrt{T} e^{-\frac{AE_0}{2kT}}. \quad (24)$$

AE_0 ist mit hinreichender Genauigkeit aus elektrischen Messungen bekannt. Die Bestimmung der drei unbekannten Parameter χ_0 , B und A

erfolgt graphisch, wobei χ_0 und B näherungsweise durch den Verlauf des Tieftemperaturastes gegeben sind. Durch Anpassung an die Messwerte erhält man mit $\Delta E_0 = 0,75 \text{ eV}$

$$\chi_0 = -1,11 \cdot 10^{-7}, B = 2,4 \cdot 10^{-11}, A = 2,7 \cdot 10^{-8}.$$

Dem linear extrapolierten Wert χ_0 kommt keine reale physikalische Bedeutung zu, da für sehr tiefe Temperaturen ein Umbiegen gegen die Horizontale zu erwarten ist. Die in Fig. 10 eingezeichnete Kurve stellt den nach (24) mit diesen Konstanten berechneten Verlauf dar, während die strichpunktiert eingezeichnete Gerade den durch die beiden ersten Terme bestimmten Gitteranteil χ_G wiedergibt.

Auf Grund der damaligen Kenntnisse über die Struktur der Energiebänder von Ge hat ENZ mit Hilfe der aus Cyclotronresonanzmessungen bestimmten effektiven Massen den Wert der Konstanten A berechnet. Für die Eigensuszeptibilität erhält er im Falle der Nichtentartung

$$\chi_L = \frac{2 \mu_B^2}{e} \left[\frac{2 \pi m}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} M (kT)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{2 kT}} \quad (25)$$

mit

$$M = \left[z \frac{m_{\perp}^{\frac{1}{2}} m_{\parallel}^{\frac{3}{2}} (m_{+}^{\frac{3}{2}} + m_{-}^{\frac{3}{2}})}{m^3} \right]^{\frac{1}{2}} \left[2 - \frac{m^2}{9 m_{\perp}} \left(\frac{1}{m_{\perp}} + \frac{2}{m_{\parallel}} \right) - \frac{m^2}{3} \frac{m_{+}^{-\frac{1}{2}} + m_{-}^{-\frac{1}{2}}}{m_{+}^{\frac{3}{2}} + m_{-}^{\frac{3}{2}}} \right].$$

Dieser Berechnung liegen die folgenden wesentlichen Voraussetzungen zugrunde:

a) Die Energieflächen im Leitungsband lassen sich durch $z = 4$ bzw. 8 Scharen von Rotationsellipsoiden, charakterisiert durch die effektiven Massen $m_1 = m_2 = m_{\perp}$, $m_3 = m_{\parallel}$ mit den Hauptachsen in den $[111]$ -Richtungen darstellen.

b) Die Energieflächen des Valenzbandes werden durch zwei Scharen konzentrischer Kugeln approximiert, denen die beiden effektiven Massen m_{+} und m_{-} entsprechen.

Mit den Werten $m_{\perp} = 0,08 m$, $m_{\parallel} = 1,3 m$, $m_{+} = 0,04 m$, $m_{-} = 0,3 m$ und einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie $\Delta E = 0,75 \text{ eV} - 3,5 k T$ erhält man

$$A = \begin{cases} 2,44 \cdot 10^{-8} & \text{für } z = 4 \\ 3,45 \cdot 10^{-8} & \text{für } z = 8. \end{cases}$$

Unter der Voraussetzung $\chi_G = \text{const.}$ spricht ein Vergleich mit dem experimentell ermittelten Wert $A = 1,8 \cdot 10^{-8}$ zugunsten des Modells mit vier Ellipsoiden. Für die eher zutreffende Annahme einer linear von der Temperatur abhängigen Gittersuszeptibilität, welche auf den Wert $A = 2,7 \cdot 10^{-8}$ führt, bleibt dieser Schluss immer noch gültig, sofern man berücksichtigt, dass der von ENZ bei der Berechnung von A verwendete Wert $\beta = 3,5 k$ und damit auch A selbst nach neueren Messungen eher zu niedrig ist.

36. $InP_{0,2}As_{0,8}$

Die aus Halleffektmessungen bestimmte Donatorenkonzentration von $1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zusammen mit der aus der hohen Beweglichkeit³⁹⁾ zu vermutenden geringen effektiven Masse lässt auch im Störleitungsgebiet einen merklichen Beitrag der Elektronen zur Suszeptibilität erwarten. Da keine reineren Proben zur Verfügung stehen, kommt eine Auswertung wie im Falle des Ge nicht in Frage. Unter der Voraussetzung, dass auch im Eigenleitungsgebiet der Beitrag der Löcher zur Suszeptibilität gegenüber demjenigen der Elektronen vernachlässigt werden kann, wie dies durch das hohe Beweglichkeitsverhältnis nahegelegt wird, führt das folgende Verfahren zum Ziel, welches zusätzlich von Halleffektmessungen Gebrauch macht. Gemäss (21) beträgt die Elektronensuszeptibilität im Falle der Nichtentartung

$$\chi_n = C \frac{n}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{\mu_B^2}{\varrho k} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right) \quad (26)$$

Nun lässt sich für einen n -Leiter mit grossem Beweglichkeitsverhältnis die Elektronenkonzentration n sowohl im Stör-, wie auch im Eigenleitungsgebiet mit guter Näherung mit Hilfe des einfachen Ausdruckes $n = -3\pi/8eR$ berechnen, wobei R die Hallkonstante bedeutet. Damit ist die Elektronensuszeptibilität bis auf einen konstanten Faktor C , der als einzige Unbekannte $\overline{F_n^2}$ enthält, durch den Quotienten $n/T = -3\pi/8eRT$ gegeben. Für die gemessene Suszeptibilität machen wir deshalb den Ansatz

$$\chi = \chi_0 + BT + C \frac{n}{T}, \quad (27)$$

wobei die beiden ersten Terme den linearen Gitteranteil darstellen. Die drei unbekannten Parameter χ_0 , B und C bestimmen wir graphisch, wie es in Fig. 11 angedeutet ist: Über der gemessenen Suszeptibilitätskurve wird zunächst in willkürlichem Maßstab der aus dem Hallkoeffizienten berechnete Wert n/T als Funktion der Temperatur aufgetragen. Falls χ sich durch den Ansatz (27) darstellen lässt, wird die n/T -Kurve durch eine Drehung der T -Achse, eine Streckung und eine Translation in Richtung der χ -Achse in die χ -Kurve übergeführt. Bei dieser Transformation liegen entsprechende Punkte auf Parallelen zur χ -Achse. Geraden bleiben erhalten. Unter Ausnützung dieser Eigenschaften lässt sich mit Hilfe der beiden Kurven die der Geraden $n/T = 0$ entsprechende konstruieren, die, wie man leicht einsieht, den Gitteranteil χ_G der Suszeptibilität darstellt. Für die drei gesuchten Parameter ergeben sich die Werte

$$\chi_0 = -2,84 \cdot 10^{-7}, \quad B = 1,00 \cdot 10^{-11}, \quad C = -1,40 \cdot 10^{-23}.$$

Die eingezeichnete Kurve wurde aus (27) unter Zugrundelegung dieser Werte berechnet.

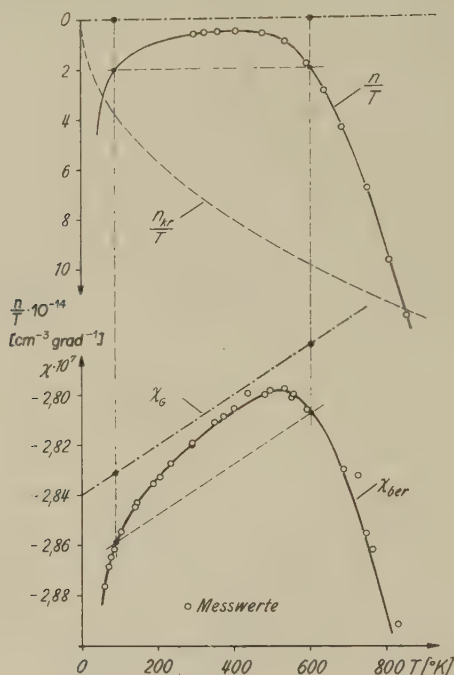


Fig. 11

Zur Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen an $\text{InP}_{0,2}\text{As}_{0,8}$. Erklärung im Text.

Mit $\varrho = 5,56 \text{ g cm}^{-3}$ (Röntgendichte) erhält man aus C

$$\overline{F}_n^2 = 378$$

und daraus unter der Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen

$$m_n = 0,051 \text{ m.}$$

Verglichen mit der effektiven Elektronenmasse von InAs (siehe folgendes Kapitel) ist dieser Wert überraschend niedrig.

Um den Einfluss einer eventuellen Entartung des Elektronengases abzuschätzen, tragen wir in Fig. 11 den mit Hilfe des Entartungskriteriums

$$n_{kr} = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{2m_n kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (28)$$

– unter probeweiser Benützung der oben berechneten effektiven Masse – berechneten Quotienten n_{kr}/T als Funktion der Temperatur im gleichen

Maßstab wie n/T auf. Es zeigt sich, dass im ganzen untersuchten Temperaturintervall durchwegs $n < n_{kr}$, womit die Anwendung von (26) nachträglich gerechtfertigt ist. Für $T < 50^\circ\text{K}$ und $T > 850^\circ\text{K}$ wäre jedoch bei dieser Probe mit Entartung zu rechnen.

37. InAs

Die Auswertung erfolgt grundsätzlich gleich, wie bei $\text{InP}_{0,2}\text{As}_{0,8}$, wobei wieder vorausgesetzt wird, dass der Beitrag der Löcher zur Suszeptibilität gegenüber demjenigen der Elektronen vernachlässigt werden kann. Die hohe Donatorenkonzentration von $7,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bedingt aber, dass das Elektronengas praktisch im ganzen untersuchten Temperaturintervall entartet ist, wie man aus dem Verlauf von n_{kr}/T und n/T in Fig. 12 erkennt. Zur Berechnung von n_{kr} wurde dabei die von WEISS³⁸⁾ aus Thermospannungsmessungen bestimmte effektive Elektronenmasse $m_n = 0,064 m$ benützt. Die Berechnung von n aus der Hallkonstanten erfolgte unter Vernachlässigung der Entartung. Angesichts des durch die Annahme thermischer Streuung mindestens im Gebiet der tieferen Temperaturen begangenen Fehlers ist diese Vereinfachung zulässig, da der dadurch bedingte Fehler kleiner als 10% ist. Die Elektronensuszeptibilität ist im Falle der Entartung durch

$$\chi_n = C \frac{n}{T} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \quad (29)$$

mit

$$C = \frac{\mu_B^2}{qk} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right)$$

gegeben. Den Wert der Funktion $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)/F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ bestimmen wir wie folgt: Bei bekannter Elektronenkonzentration und effektiver Elektronenmasse lässt sich $F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ mit Hilfe der Beziehung (19) für jede Temperatur berechnen. Den zugehörigen Wert von $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ entnehmen wir den Tabellen von McDougall-Stoner⁶⁾. Damit ist die Elektronensuszeptibilität wiederum bis auf einen konstanten Faktor bestimmt ($nF'_{\frac{1}{2}}(\alpha)/TF_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ in Fig. 12) und die weitere Auswertung erfolgt wie bei $\text{InP}_{0,2}\text{As}_{0,8}$. Für die totale spezifische Suszeptibilität erhalten wir

$$\chi = -2,97 \cdot 10^{-7} + 1,8 \cdot 10^{-11} T - 6,6 \cdot 10^{-24} \frac{n}{T} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)},$$

dargestellt durch die ausgezogene Kurve in Fig. 12. Die bei Temperaturen unterhalb 300°K auftretende Abweichung der Messwerte von dieser Kurve könnte mit einem Flacherwerden der Gittersuszeptibilität bei tiefen Temperaturen erklärt werden, wie dies auch bei Si, Ge, GaP und

GaAs beobachtet wird. Aus dem Wert der Konstanten C ergibt sich mit $\varrho = 5,72 \text{ g cm}^{-3}$

$$\overline{F}_n^2 = 186$$

und daraus unter der Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen

$$m_n = 0,073 m.$$

Die Übereinstimmung mit dem bei der Berechnung von $F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ benützten und für die Eigenwertdichte massgebenden Wert von WEISS ($m_n = 0,064 m$) ist im Hinblick auf die gemachten Vernachlässigungen befriedigend und kann als Hinweis auf kugelförmige Energieflächen betrachtet werden.

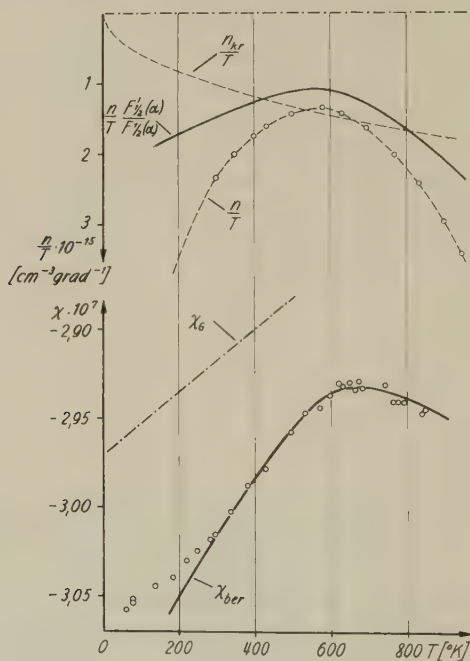


Fig. 12

Zur Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen an InAs.

38. InSb

Während sich bei den bisher besprochenen Substanzen die gemessenen Suszeptibilitätskurven unter der Annahme eines mit wachsender Temperatur linear abnehmenden Gitteranteils weitgehend interpretieren lassen, ist dies bei InSb nicht mehr möglich. Das bei 600°K beobachtete Maximum der diamagnetischen Suszeptibilität entzieht sich einer Deutung, sofern nicht neue, schwer überprüfbare und durch keinerlei Be-

obachtungen an anderen Substanzen gestützte Annahmen über den Verlauf der Gittersuszeptibilität zugelassen werden. Die Auswertung der Kurven wird dadurch erschwert, dass die Eigenleitung infolge der niedrigen Aktivierungsenergie auch bei den reinsten Proben schon beträchtlich unterhalb 300°K einsetzt. Die graphische Auswertung wie in den bisherigen Fällen ist infolge des kurzen Tieftemperaturastes mit grösseren Fehlern behaftet. Aus dem Suszeptibilitätsverlauf der reinsten n -leitenden Probe, Nr. 492, unterhalb 500°K ergibt sich unter Berücksichtigung der Entartung eine nur schwach temperaturabhängige Gittersuszeptibilität (Fig. 13), wenn wiederum angenommen wird, dass der Beitrag der Löcher auch im Eigenleitungsgebiet vernachlässigt werden kann. Mit $\rho = 5,82\text{ g cm}^{-3}$ erhält man

$$\overline{F}_n^2 = 960$$

und unter der Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen

$$m_n = 0,032\text{ m}$$

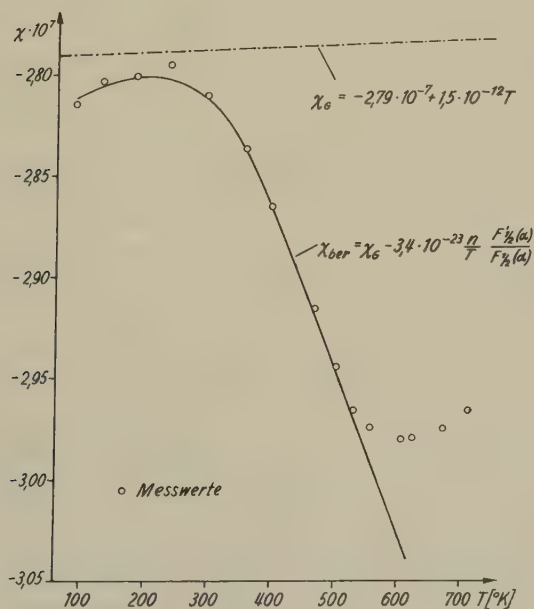


Fig. 13

Spezifische Suszeptibilität χ von n -leitendem InSb als Funktion der Temperatur (Probe 492, $N_D - N_A = 6,2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$).

χ_G = Gittersuszeptibilität, durch Anpassung ermittelt.

in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus elektrischen und optischen Messungen ermittelten Wert von $m_n = 0,035 m$, der zur Bestimmung der Funktion $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)/F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ aus der Elektronenkonzentration verwendet wurde. Durch Vergleich der Suszeptibilitätskurven von p - mit n -leitenden Proben im Störleitungsgebiet errechnen STEVENS und CRAWFORD³²⁾ unter den Voraussetzungen vernachlässigbarer Löchersuszeptibilität und kugelförmiger Energieflächen eine effektive Elektronenmasse von $m_n = 0,028$ bzw. $0,032 m$. Unser Ergebnis, das vor allem die Verhältnisse im Eigenleitungsgebiet berücksichtigt, steht damit in Einklang. Die gleichen Autoren haben gezeigt, dass unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Gittersuszeptibilität eine Eigenleitungs-Aktivierungsenergie erhalten wird, die mit der aus elektrischen Messungen gewonnenen gut übereinstimmt. Daraus darf geschlossen werden, dass die gemachten Voraussetzungen den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen.

Widersprüche ergeben sich, sobald man den Suszeptibilitätsverlauf der p -leitenden Proben im Gebiet tiefer Temperaturen berücksichtigt. Die nach Abzug des an Probe 492 ermittelten Gitteranteils verbleibende Löchersuszeptibilität, welche annähernd wie $1/T$ verläuft, führt auf \overline{F}_p^2 -Werte von 500 für Probe 472 ($N_A - N_D = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 740 für Probe 481 ($N_A - N_D = 3,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und 270 für Probe 471 ($N_A - N_D = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Danach wäre der Beitrag der Löcher vergleichbar mit demjenigen der Elektronen. Allerdings variiert der so bestimmte \overline{F}_p^2 -Wert von Probe zu Probe beträchtlich. Ein so unerwartet hoher \overline{F}_p^2 -Wert wäre mit dem gemessenen Kurvenverlauf im Eigenleitungsgebiet nur verträglich, sofern ein wesentlich kleinerer Wert für \overline{F}_n^2 als der vorher unter einfacheren Voraussetzungen berechnete angenommen würde. Weitere Messungen an verschieden dotierten n - und p -leitenden Proben sind wohl erforderlich, um diese Frage abzuklären.

Für die Deutung des Verlaufs von χ oberhalb 500° K ergeben sich zwei Möglichkeiten: Will man das übliche Modell mit je einem Valenz- und Leitungsband von Standardstruktur beibehalten, so muss die bei 600° K beobachtete Krümmung der χ -Kurve einer entsprechenden Krümmung der χ_G -Kurve zugeschrieben werden, denn die Entartung des Elektronengases bedingt nur ein Flachwerden des Ladungsträgeranteils. Den Vorzug grösserer Wahrscheinlichkeit scheint uns die Deutung zu haben, dass das Maximum bei 600° K durch einen anomalen Verlauf der Ladungsträgersuszeptibilität bedingt ist. Formal wird ein mit wachsender Temperatur abnehmender Wert von \overline{F}_n^2 den Beobachtungen gerecht, doch wird damit physikalisch wenig ausgesagt. Es erhebt sich die Frage, ob durch geeignete Annahmen über die Struktur der Energiebänder der Verlauf von χ_L erklärt werden kann. Naheliegend ist der Versuch, für das Leitungs-

band eine Struktur anzunehmen, wie sie schematisch in Fig. 14 dargestellt ist (vgl. jedoch KANE¹⁷). Durch Überlagerung zweier Teilbänder von Standardstruktur mit verschiedenen effektiven Massen kann tatsächlich eine temperaturabhängige effektive Masse und damit ein temperaturabhängiger Wert von \overline{F}_n^2 vorgetäuscht werden. Mit demselben Modell liesse sich qualitativ auch die aus optischen Messungen gefolgerte anomale Zunahme der Eigenwertdichte mit zunehmender Auffüllung des

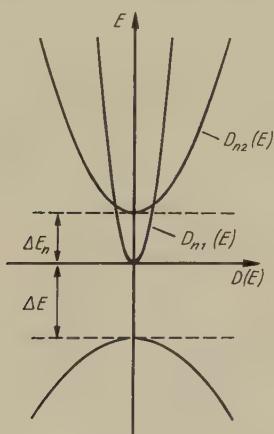


Fig. 14

Eigenwertdichte $D_{n1,2}$ als Funktion der Energie E für Halbleitermodell mit 2 Teil-Leitungsbändern mit den Freiheitszahlen f_{n1} und f_{n2} (schematisch). $f_{n1} > f_{n2}$.

Leitungsbandes deuten. Des weitern ergäbe sich eine zusätzliche Erklärungsmöglichkeit für Abweichungen vom $T^{-3/2}$ -Gesetz in der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, sofern den beiden Teilbändern verschiedene Beweglichkeiten zugeordnet werden. Hingegen reicht dieses einfache Modell nicht aus, die von WEISS³⁸) in der Kurve der differentiellen Thermospannung gefundene Stufe, die einer ähnlichen Stufe der Fermi-Grenzenergie entspricht, zu erklären. Zusätzlich müsste noch eine ähnliche Doppelstruktur für das Valenzband angenommen werden.

Es scheint ausgeschlossen, die neu auftretenden Parameter f_{n1} , f_{n2} und ΔE_n (Fig. 14) so zu bestimmen, dass quantitative Übereinstimmung mit den Messungen erreicht wird. Wir beschränken uns darauf, für einen Satz plausibel angenommener Werte ($f_{n1} = 33$, $f_{n2} = 15$, $f_p = 5,5$, ΔE [eV] = $0,26 - 2,9 \cdot 10^{-4} T$ und $\Delta E_n = 0,07$ eV) die Fermi-Grenzenergie, die scheinbare effektive Masse der Elektronen und den scheinbaren Wert von \overline{F}_n^2 als Funktion der Temperatur zu berechnen und mit den experimentellen Werten zu vergleichen (Fig. 15). Die dabei benützten Formeln lauten:

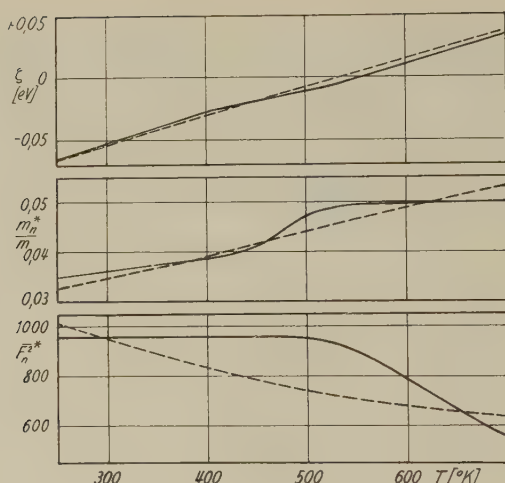


Fig. 15

Beobachteter (ausgezogene Kurve) und berechneter Verlauf (gestrichelte Kurve) von Fermigrenzenenergie ζ , scheinbarer effektiver Elektronenmasse m_n^* und von $\overline{F_n^2}^*$ mit der Temperatur. Experimentelle Kurven für ζ und m_n^* nach WEISS.

$$n_{1,2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2 f_{n1,2}} \right]^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_{1,2}) \quad (30)$$

$$p = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2 f_p} \right]^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\beta) \quad (31)$$

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{\Delta E_n}{kT} \quad \alpha_1 + \beta = -\frac{\Delta E}{kT}.$$

Fermi-Grenzenenergie ζ

Neutralitätsbedingung für Eigenleiter

$$n_1 + n_2 = p \quad (32)$$

Scheinbare effektive Elektronenmasse m_n^*

Definition

$$f_n^{*- \frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) = f_{n1}^{- \frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) + f_{n2}^{- \frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_2) \quad \frac{m}{m_n^*} = f_n^* \quad (33)$$

Scheinbarer Wert von $\overline{F_n^2}$ ($= \overline{F_n^2}^*$)

Definition

$$\frac{f_n^* F_{\frac{1}{2}}'(\alpha_1)}{\overline{F_n^2}^* F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1)} = \frac{f_{n1}^{\frac{1}{2}} F_{\frac{1}{2}}'(\alpha_1) + f_{n2}^{\frac{1}{2}} F_{\frac{1}{2}}'(\alpha_2)}{f_{n1}^{- \frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) + f_{n2}^{- \frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_2)} \quad (34)$$

Voraussetzungen

$$\overline{F}_{n_{1,2}}^2 = f_{n_{1,2}}^2 \quad \text{und} \quad \overline{F}_{n_{1,2}}^2 \gg 1.$$

Es bleibt noch der Suszeptibilitätsverlauf der beiden hochdotierten n -leitenden Proben 501 und 502 zu besprechen, die im ganzen untersuchten Temperaturintervall stark entartet sind. Aus dem Hallkoeffizienten ergibt sich für Temperaturen unterhalb 500°K eine weitgehend temperaturunabhängige Elektronenkonzentration. Auf Grund des besprochenen Modells liesse sich zwar die beobachtete relativ geringe magnetische Wirksamkeit dieser hohen Ladungsträgerkonzentrationen verstehen. Doch gelingt es nicht, den beobachteten Gang der Ladungsträgersuszeptibilität, insbesondere die starke Zunahme mit abnehmender Temperatur, zu erklären. Infolge der starken Entartung müsste ein flacherer Verlauf erwartet werden. Ob die Erklärung für das anomale magnetische Verhalten des InSb in der angedeuteten Richtung zu suchen ist, kann wohl erst auf Grund weiterer sorgfältiger Messungen entschieden werden.

4. Schluss

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Suszeptibilitätsverlauf der untersuchten III-V-Verbindungen und von Si und Ge auf Grund der Elektronentheorie und des Bändermodells weitgehend interpretiert werden kann. Die vorliegenden Messungen zeigen, dass die Annahme einer mit wachsender Temperatur linear abnehmenden Gittersuszeptibilität eine brauchbare Näherung darstellt. Absolutwert und Temperaturkoeffizient des Gitteranteils entziehen sich jedoch einer exakten Berechnung, da sie in komplizierter Weise von der nur teilweise bekannten Struktur der Energiebänder und deren Änderung mit der Temperatur abhängen. Hingegen lässt sich die Ladungsträgersuszeptibilität in den meisten untersuchten Fällen mit der von BUSCH und MOOSER entwickelten Theorie quantitativ erfassen. Für den von der Norm abweichenden Suszeptibilitätsverlauf von InSb fehlt jedoch vorderhand eine quantitative Erklärung.

Im Gegensatz zu elektrischen Messungen sind Suszeptibilitätsmessungen zur Erfassung kleiner Ladungsträgerkonzentrationen wenig geeignet, da in solchen Fällen die Gittersuszeptibilität überwiegt. Ebenfalls wenig zuverlässig ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Suszeptibilitätsmessungen allein, da in die Messung immer auch die zunächst unbekannte Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils eingeht.

Suszeptibilitätsmessungen an Halbleitern, kombiniert mit Halleffektmessungen, scheinen geeignet, in zweierlei Hinsicht Aufschluss über die Struktur der Energiebänder zu geben: Aus der Ladungsträgersuszeptibilität können Schlüsse auf die effektiven Massen in der Nähe der Band-

ränder gezogen werden. Der Verlauf der Gittersuszeptibilität aber vermittelt Anhaltspunkte über die Änderung der energetischen Lage der Bandränder mit der Temperatur.

Infolge unvorhergesehener Umstände wurde die definitive Abfassung der vorliegenden Arbeit erheblich verzögert. Teilresultate daraus sind deshalb schon etwas früher in einer zusammenfassenden Arbeit von BUSCH⁴⁾ veröffentlicht worden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Gewährung finanzieller Mittel, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten. Dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke AG danken wir für die Überlassung einer Reihe von III-V-Verbindungen sowie von Si-Einkristallen. Unser besonderer Dank gilt Herrn SI YUAN sowie den Herren Dr. W. BALTENSPERGER und Dr. CH. ENZ für wertvolle Diskussionen und Hinweise.

Literaturverzeichnis

- 1) R. G. BRECKENRIDGE, R. F. BLUNT, W. R. HOSLER, H. P. R. FREDERIKSE, J. H. BECKER und W. OSHINSKY, *Phys. Rev.* **96**, 571 (1954).
- 2) G. BUSCH und E. MOOSER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 611 (1953).
- 3) G. BUSCH und N. HELFER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 201 (1954).
- 4) G. BUSCH, in *Halbleiter und Phosphore*, herausgegeben von M. SCHÖN und H. WELKER, Verlag Vieweg & Sohn, S. 158 (1958).
- 5) G. BUSCH und R. KERN, *Helv. Phys. Acta* **29**, 189 (1956).
- 6) J. McDougall und E. C. STONER, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **237**, 67 (1939).
- 7) G. DRESSELHAUS, A. F. KIP, C. KITTEL und G. WAGONER, *Phys. Rev.* **98**, 556 (1955).
- 8) C. P. ENZ, *Helv. Phys. Acta* **28**, 158 (1955).
- 9) C. P. ENZ, *Nuovo Cimento N. 3 Suppl. Vol. 6*, Serie X, 1224 (1957).
- 10) O. G. FOLBERTH und O. MADELUNG, *Z. Naturforschg.* **8a**, 673 (1953).
- 11) R. GREMMELMAIER und O. MADELUNG, *Z. Naturforschg.* **8a**, 333 (1953).
- 12) T. C. HARMAN, R. K. WILLARDSON und A. C. BEER, *Phys. Rev.* **95**, 699 (1954).
- 13) T. C. HARMAN, R. K. WILLARDSON und A. C. BEER, *Bull. Am. Phys. Soc.* **30/2** (1955).
- 14) H. HOHN, Österreich. Chemikerzeitung **49**, 1, 60, 102 (1948).
- 15) H. J. HROSTOWSKI, F. J. MORIN, T. H. GEBALLE und G. H. WHEATLEY, *Phys. Rev.* **100**, 1672 (1955).
- 16) R. JUZA und H. HAHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **247**, 172 (1939).
- 17) E. O. KANE, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 249 (1957).
- 18) W. KLEMM, *Z. anorg. allg. Chem.* **250**, 223 (1942).
- 19) F. KNEUBÜHL, Diplomarbeit ETH., 1955 (unveröffentlicht).
- 20) J. A. KRUMHANSL und H. BROOKS, *Bull. Am. Phys. Soc. II* **1/3 F5** (1956).
- 21) O. MADELUNG, *Z. Naturforschg.* **8a**, 791 (1953).
- 22) O. MADELUNG und H. WEISS, *Z. Naturforschg.* **9a**, 527 (1954).
- 23) K. A. MÜLLER und J. WIELAND, *Helv. Phys. Acta* **27**, 690 (1954).
- 24) M. OWEN, *Ann. Phys.* (4) **37**, 657 (1912).

- 25) L. PAULING und M. L. HUGGINS, *Z. Krist.* **87**, 205 (1934).
 - 26) G. L. PEARSON und M. TANENBAUM, *Phys. Rev.* **90**, 153 (1953).
 - 27) R. PEIERLS, *Z. Phys.* **80**, 763 (1933).
 - 28) V. ROBERTS und J. E. QUARRINGTON, *J. Electronics* **1**, 152 (1955).
 - 29) B. SERAPHIN, *Z. Naturforschg.* **9a**, 450 (1954).
 - 30) H. A. SCHELL, *Z. Metallkunde* **46**, 58 (1955).
 - 31) D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, *Phys. Rev.* **92**, 1065 (1953).
 - 32) D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, *Phys. Rev.* **99**, 487 (1955).
 - 33) D. K. STEVENS, J. W. CLELAND, J. H. CRAWFORD und H. C. SCHWEINLER, *Phys. Rev.* **100**, 1084 (1955).
 - 34) D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, *Bull. Am. Phys. Soc.* **II** 1/3 F6 (1956).
 - 35) M. TANENBAUM und J. P. MAITA, *Phys. Rev.* **97**, 1009 (1953).
 - 36) H. WEISS, *Z. Naturforschg.* **8a**, 463 (1953).
 - 37) H. WEISS und H. WELKER, *Z. Phys.* **138**, 322 (1954).
 - 38) H. WEISS, *Z. Naturforschg.* **11a**, 131 (1956).
 - 39) H. WEISS, *Z. Naturforschg.* **11a**, 430 (1956).
 - 40) H. WELKER, *Z. Naturforschg.* **7a**, 744 (1952), **8a**, 248 (1953).
-

Über die Gültigkeitsgrenzen und die modellmässige Begründung des Ersatzschemas von Flächentransistoren

von M.-A. Nicolet

(Institut für angewandte Physik, Universität Basel)

(27. I. 59)

Summary. Some parameters of the hybrid- π equivalent circuit of junction transistors were accurately measured in several types of transistors. The analysis shows that the results can be interpreted by the transistor model of Rittner and Webster, if in addition the following effects are considered:

1. The radial base current destroys the homogeneity of the current distribution over the transistor surface.

2. The modulation effect of the charge carriers in the base produces a new time constant in the input circuit at higher injection levels.

3. The response of the collector signal for an input signal is retarded by a time that corresponds to the mean transition time of the charge carriers through the base.

Modifications of the equivalent circuit are suggested to take these effects into account. An equivalent circuit modified in this manner is applicable in considerably extended ranges of frequencies and operating current.

Einleitung

In Figur 1a ist ein Ersatzschema des Flächentransistors wiedergegeben, das seiner besonderen Eigenschaften wegen schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Es wurde in dieser Form erstmals von GIACOLETTO¹⁾ vorgeschlagen*). Eine modellmässige Begründung erfolgte später durch ZAWELS³⁾, der dieses Ersatzschema infolge seiner besonderen Eigenschaften als das «natürliche» des Flächentransistors bezeichnete**). Unter den wesentlichsten seien hier drei aufgeführt:

1. Die Parameter sind von der Frequenz unabhängig, in einfacher Weise mit den Konstruktionsgrössen des Transistors und seiner Wirkungsweise verknüpft und relativ leicht zu berechnen.

*) Es sei bemerkt, dass J. LÜSCHER und P. CHOQUARD 1953/54 unabhängig davon zu derselben Darstellungsart des Flächentransistors gelangt sind; die Arbeit wurde jedoch erst später veröffentlicht²⁾.

**) Einen ausführlichen Vergleich dieses Ersatzschemas mit anderen in der Literatur verbreiteten Anordnungen und deren Zusammenhänge findet man in ⁴⁾.

2. Das Ersatzschema kommt für eine vorgegebene Genauigkeit der Approximation im Vergleich zu anderen Ersatzschemata mit einer besonders kleinen Zahl von Elementen aus ⁴⁾. Die Übereinstimmung mit dem wirklichen Verhalten von Flächentransistoren ist im allgemeinen gut.

3. Das Ersatzschema bringt die weitgehende Ähnlichkeit der Wirkungsweise von Transistor und Elektronenröhre deutlich zum Ausdruck (vgl. Figur 1b).

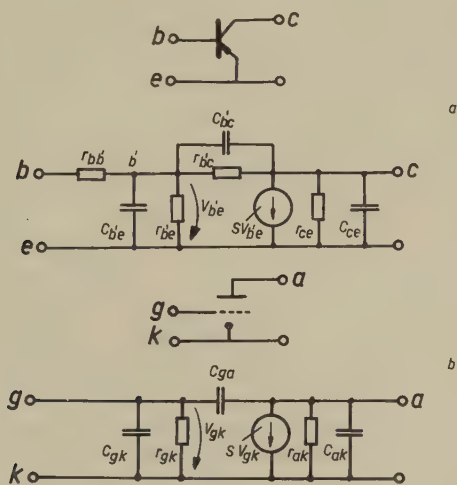


Fig. 1

Ersatzschema des Flächentransistors (a) und der Elektronenröhre (b).

Dieser letzte Punkt hat den Vorteil, dass in vielen Fällen Röhren und Transistorschaltungen ähnlich behandelt werden können. Zudem werden gewisse Erkenntnisse aus dem Schaltungsbau mit Röhren direkt auf Geräte mit Transistoren übertragbar.

Frühere experimentelle Untersuchungen hatten ergeben, dass die Parameter S und $C_{b'e}$ systematische Abweichungen von der modellmässigen Abhängigkeit vom Arbeitspunkt zeigen^{1) 5)}. Ferner war über die Gültigkeitsgrenzen dieses Ersatzschemas nur wenig bekannt. Dem Studium dieser Fragen ist nun die vorliegende Arbeit gewidmet.

Im ersten Teil ist das Ergebnis von Messungen wiedergegeben, in welchen die Parameter eines etwas vereinfachten Ersatzschemas sorgfältig an verschiedenen Transistorexemplaren ermittelt worden sind. Der zweite Teil zeigt, dass die beobachtete Abhängigkeit vom Arbeitspunkt gedeutet werden kann, wenn der Einfluss des Radialstromes in der Basis berücksichtigt wird. Die Bedeutung der in der Basis gespeicherten Ladungsträger und der Einfluss ihrer Laufzeit für die Begrenzung der

Gültigkeit des Ersatzschemas wird aufgezeigt und durch ergänzende Versuche belegt. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich in einfacher Weise im Ersatzschema berücksichtigen.

I. Experimentelle Bestimmung der Parameterwerte

1. Das verwendete Ersatzschema, die Messmethode und die Messanordnung

Wir interessieren uns hier lediglich für die Parameter $r_{bb'}$, $C_{b'e}$, S und $r_{b'e}$ und setzen fortan voraus, dass der Collectorwiderstand R_c klein sei gegen r_{ce} bzw. $1/\omega C_{ce}$ und gegen $r_{b'e}/S$ bzw. $1/\omega C_{b'e} S r_{b'e}$. Dann vereinfacht sich das Ersatzschaltbild zu dem in Figur 2 wiedergegebenen Schema.

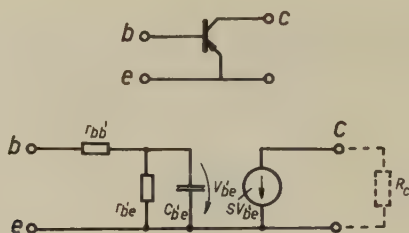


Fig. 2

Vereinfachtes Ersatzschema des Flächentransistors, gültig für kleinen Collectorwiderstand R_c .

Das Verfahren, nach welchem diese vier Parameter ermittelt wurden, ist in Figur 3 schematisch dargestellt. *A* enthält den auszumessenden Transistor. In *B* ist das Ersatzschema des Transistors aus möglichst guten, einstellbaren und frequenzunabhängigen Elementen aufgebaut. Beide Anordnungen werden vom Generator *G* mit demselben Signal gespeist und mit Hilfe des Differentialverstärkers *DV* abgeglichen. Um dabei

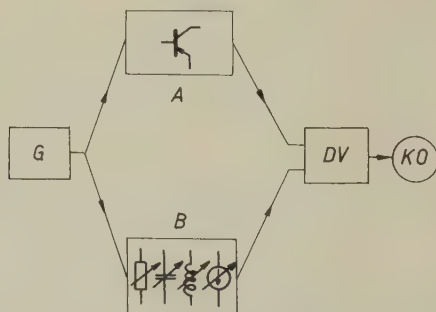


Fig. 3

Blockdiagramm zur experimentellen Bestimmung der Parameterwerte eines Ersatzschemas.

das gesamte betrachtete Frequenzband gleichzeitig zu erfassen, wird in G zweckmässigerweise ein Impulsgenerator verwendet. Eine solche Anordnung besitzt den Vorteil, dass die Werte der untersuchten Parameter unmittelbar und ohne Rechnung dem Experiment zu entnehmen sind.

Die Bestimmung der Parameter erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird die Eingangsimpedanz bestehend aus $r_{bb'}$, $r_{b'e}$ und $C_{b'e}$ ermittelt (Figur 4a). Der Impulsgenerator G erzeugt eine Rechteckspannung, die über zwei gleiche, hochohmige Widerstände (R_0 und R_0') dem collectorseitig kurzgeschlossenen Transistor und seinem Analogon zugeführt wird. Die Schaltkapazitäten der beiden Widerstände sind sorgfältig abgeglichen. Dieser Teil der Messbrücke ist coaxial und räumlich symmetrisch aufgebaut. Der Abgleich erfolgt mit Hilfe des Differentialverstärkers und eines Oszillographen (Tektronix Typ 545 mit Breitbandeinsatz 53/54 K).

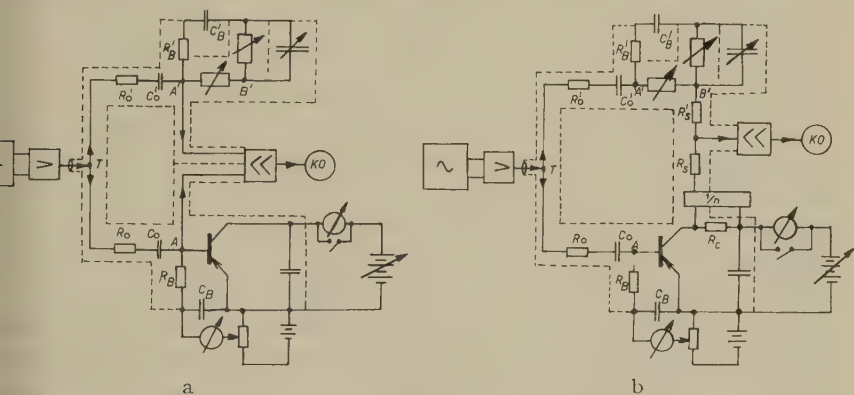


Fig. 4

Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Eingangsimpedanz (a) und zur Bestimmung der Steilheit (b). Die Einstellung des Arbeitspunktes des Transistors erfolgt mit Hilfe der abgeblockten Potentiometerschaltung R_B , C_B , welche aus Symmetriegründen auch auf der Analogonseite eingeführt ist.

Nach vollzogenem Abgleich der Eingangsimpedanz des Transistors wird in einem zweiten Schritt die Steilheit S ermittelt. Zu diesem Zweck wird in die Collectorzuleitung ein kleiner Widerstand R_c eingeführt. Die Spannung V_c über diesem Widerstand dient als Mass für den Collectorstrom. Der dekadische Spannungsteiler schwächt sie um einen Faktor n ab, der so gewählt ist, dass betragsmässig $V_c/n = V_{B'}$ wird. Wegen der entgegengesetzten Phase dieser beiden Spannungen ist der Abgleich in einfacher Weise möglich (vgl. Figur 4b). Es ist zweckmässig, bei dieser Messung den Impulsgenerator durch einen Sinusgenerator zu ersetzen, dessen Frequenz in unserem Falle 1000 Hz betrug.

Die verwendete Anordnung erlaubt Abweichungen in den Eingangs-impedanzen von weniger als 1% eindeutig nachzuweisen. Dabei erstreckt sich das Frequenzband des Differentialverstärkers von ca. 400 Hz bis ca. 11 MHz (Verstärkungsgrad ca. 4500). Die «rejection ratio» ist grösser als 1500 und kann in allen Messungen als Fehlerquelle vernachlässigt werden. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 10–20 μV und ist durch das Rauschen bedingt (vgl. Figur 9).

Für das Analogon können bei NF-Transistoren, bei denen ein Frequenzband von ca. 1 MHz genügt, normale, abgeschirmte dekadische Elemente verwendet werden. Bei Benützung des vollen Frequenzbandes sind für $r_{bb'}$ geeichte Schichtwiderstände in kapazitätsarmer Halterung und für $C_{b'e}$ geeichte Polystyrolkondensatoren verwendet worden.

Die Genauigkeit der Messung wird teils durch die nichtlinearen Verzerrungen infolge der Aussteuerung durch den Testimpuls, teils durch das Rauschen des Differentialverstärkers begrenzt (vgl. auch die Aufnahmen von Figur 9). Der störende Einfluss der Aussteuerung (normalerweise ca. 5% des Ruhestromes) ist in erster Näherung dadurch berücksichtigt, dass der Ruhestrom des Messwertes um die Hälfte des Aussteuerungsstromes korrigiert ist. Bei der Bestimmung der Steilheit liegt die Begrenzung der Genauigkeit im Fehler von $r_{b'e}$; da nämlich das Produkt $Sr_{b'e}$ eine für den Arbeitspunkt charakteristische Grösse ist, überträgt sich die Unsicherheit in $r_{b'e}$ auch auf S . Zur Kontrolle der Brücke wird jeweils der Transistor durch geeichte Vergleichsimpedanzen aus Schichtwiderständen und Polystyrolkondensatoren ersetzt; vgl. Figur 9. Alle Messungen sind bei konstanter Innentemperatur des Transistors ausgeführt. Zur Bestimmung der Temperatur dient aus apparativen Gründen der Sperrstrom des Collectors, welcher sich bei Kurzschluss von Basis und Emitter ergibt. Infolge der geringen Wärmeträgheit von Transistoren*) muss die Messung des Sperrstromes unmittelbar nach der Unterbrechung des Gleichstromes erfolgen. Die notwendigen Schaltoperationen wurden deshalb einem Satz geeignet geschalteter Relais übertragen. Die Temperatureichung des Sperrstromes erfolgte jeweils kurz vor der Ausmessung des Transistors. Sie wurde in einigen Fällen nach längeren Zeitintervallen (bis 1 Jahr) wiederholt, ohne dass nennenswerte Veränderungen festgestellt werden konnten. Die Temperaturschwankungen des Thermostaten, in dem sich der auszumessende Transistor befand, betrugen weniger als $1/2^\circ C$. Insgesamt sind die Temperaturangaben mit einem absoluten Fehler von ca. $1^\circ C$ behaftet.

*) Vgl. z. B. H. BENEKING, «Zur Messung der Betriebstemperatur von Transistoren», Arch. El. Übertr. 11, 504–508 (1957).

2. Die Messergebnisse

Als Testobjekte dienten vorzugsweise legierte Ge-*pnp*-Niederleistungstransistoren. Das Ergebnis von vier besonders genau ausgemessenen Exemplaren ist in den Figuren 5 bis 8 wiedergegeben*). Zur Unterscheidung gegenüber den modellmässig ermittelten Parameterwerten sind die experimentell bestimmten Grössen mit * gekennzeichnet.

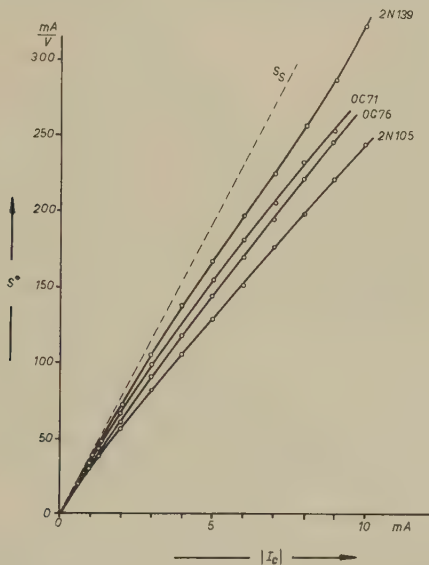


Fig. 5

Die experimentell ermittelte Steilheit S^* von vier verschiedenen Transistor-exemplaren (V_{ce} = Speisespannung des Collectors gegenüber dem Emitter;

$$S_S = A|I_c|).$$

OC71	(Ge, <i>pnp</i> , legiert)	$T_i = 299^\circ \text{K}$	$V_{ce} = -3\text{V}$
OC76	(Ge, <i>pnp</i> , legiert)	$T_i = 299^\circ \text{K}$	$V_{ce} = -3\text{V}$
2N105	(Ge, <i>pnp</i> , legiert)	$T_i = 299^\circ \text{K}$	$V_{ce} = -3\text{V}$
2N139	(Ge, <i>pnp</i> , legiert)	$T_i = 305^\circ \text{K}$	$V_{ce} = -3\text{V}$

Bei den vier Exemplaren handelt es sich um Transistoren mit relativ niedriger Grenzfrequenz; nach Gleichung (22) ergeben sich für f_a die Werte 0,7 MHz (OC76), 0,75 MHz (OC71), 1,0 MHz (2N105) und 3,2 MHz (2N139). Zur Erleichterung des Abgleichs und zur gleichzeitigen Verringerung des Rauschpegels ist darum in diesen Messungen der Frequenzgang der Apparatur auf ca. 1 MHz beschränkt worden.

Die Messfehler dieser experimentellen Ergebnisse sind im vorangehenden Abschnitt kurz diskutiert. Diese Angaben vermitteln jedoch über die Güte der Approximation, die mit dem verwendeten Analogon erreicht

*) Für eine ausführlichere Zusammenstellung der Ergebnisse vgl. ⁸⁾.

wird, nur ein unvollständiges Bild. Aus diesem Grunde ist der Abgleich an demjenigen der obigen vier Transistorexemplare, der die geringste Grenzfrequenz aufweist (OC76), mit dem vollen Frequenzband der Apparatur wiederholt worden. Das Differenzsignal des Oszillographen, das sich

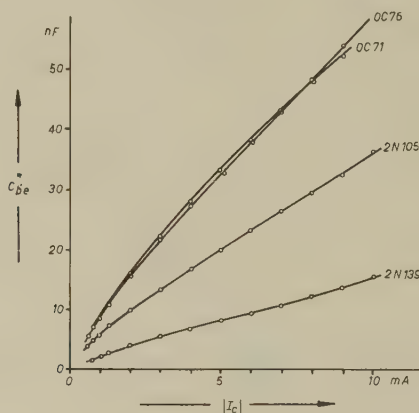


Fig. 6

Die experimentell ermittelte Kapazität $C_{b'e}^*$ (an demselben Abgleich ermittelt, der den Werten von Fig. 5 zugrunde liegt).

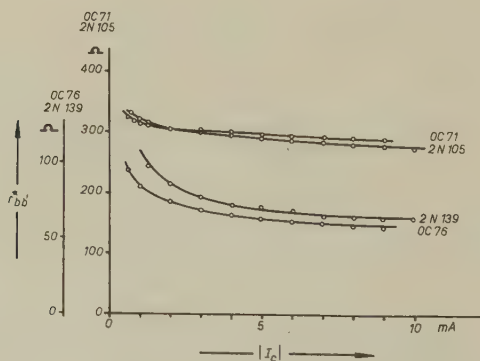


Fig. 7

Die experimentell ermittelten Werte des Basiszuleitungswiderstandes r_{bb}^* (an demselben Abgleich ermittelt, der den Werten von Fig. 5 zugrunde liegt).

bei der Bestimmung der Eingangsimpedanz ergab, ist für den Fall des besten Abgleiches und bei kleinen Verstimmungen der Brücke in Figur 9 wiedergegeben. Vergleichshalber ist daraufhin der Transistor entfernt und seine Eingangsimpedanz mit Hilfe eines gewöhnlichen Papierkondensa-

tors und zweier Schichtwiderstände nachgebildet worden. Die Aufnahmen zeigen, dass bei diesem Exemplar die Approximation der Eingangsimpedanz mit dem Ersatzschema von Figur 2 noch wesentlich oberhalb der Grenzfrequenz des Transistors auf wenige Prozent des Signalendwertes richtig ist und dass unter ähnlichen Betriebsbedingungen ein entsprechendes Netzwerk aus normalen Bauelementen Abweichungen von derselben Grössenordnung aufweist.

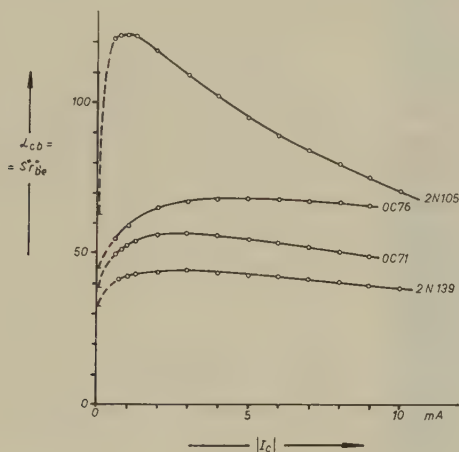
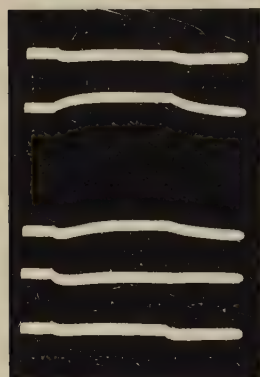
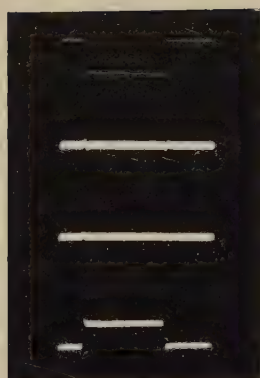


Fig. 8

Die experimentell ermittelten Werte der Stromverstärkung $\alpha_{cb} = S \cdot \gamma \cdot b' \cdot e$ (an demselben Abgleich ermittelt, der den Werten von Fig. 5 zugrunde liegt).

Die Mehrzahl der von uns untersuchten Exemplare zeigen ein entsprechendes Verhalten. Innerhalb des hier betrachteten Betriebsbereiches dürfte somit das verwendete Ersatzschema den normalen Ansprüchen der Praxis vollauf gerecht werden. Es wurden jedoch auch Ausnahmen festgestellt, bei welchen das Ersatzschema von Figur 2 nur eine relativ schlechte Approximation darstellt. Dies scheint besonders bei Si-Transistoren, bei gewissen HF-Transistoren und bei Transistoren vom «gezogenen» Typ der Fall zu sein.

Die Unsicherheit des Abgleichs in Abhängigkeit vom Arbeitspunkt hat einen charakteristischen Verlauf. Sowohl bei kleinen ($I_c \lesssim 1$ mA) als auch bei höheren Strömen ($I_c \gtrsim 5 - 10$ mA) werden die unabgleichbaren Differenzsignale grösser. Bei kleinen Arbeitspunkten ist die Zunahme durch die notwendigerweise zu grosse Aussteuerung bedingt. Bei höheren Strömen handelt es sich wahrscheinlich um den Einfluss des Basiszuleitungswiderstandes (vgl. Abschnitt II. 3).



← 5 cm →

Innerer Abgleich der Brücke:

- a Das Testsignal (Punkt *T* in Fig. 4): -2V und $10\text{ }\mu\text{sec}$ Dauer (Anstiegszeit ca. $20\text{ }\mu\text{sec}$).
- b In A' und A je ca. $1\text{ k}\Omega \pm 1\%$; Testsignal wie bei a.
- c Wie bei b, aber A' und A miteinander verbunden.
- d A' wie bei b, A kurzgeschlossen; Testsignal: $\frac{1}{72}$ von a.

Abgleich des Transistors OC76; Testsignal: $-0,3\text{V}$ (das heisst $\Delta I_b \simeq 3\text{ }\mu\text{A}$) und $100\text{ }\mu\text{sec}$ Dauer:

- e A' : $r_{bb'}^* = 59\text{ }\Omega$, $r_{b'e}^* = 707\text{ }\Omega$, $C_{b'e}^* = 22,0\text{ nF}$; A : OC76.
- f A' wie bei e, A kurzgeschlossen; Testsignal: $\frac{1}{36}$ von e.

Verstellung des Abgleiches von e zu:

- g $r_{b'e}^* = (707 + 15)\text{ }\Omega$.
- h $C_{b'e}^* = (22,0 + 0,4)\text{ nF}$.
- i $r_{bb'}^* = (59 + 4)\text{ }\Omega$.

Abgleich eines passiven Netzwerkes; Testsignal: $-1,0\text{V}$ und $100\text{ }\mu\text{sec}$ Dauer:

- k A' : $r_{bb'}^* = 290\text{ }\Omega$, $r_{b'e}^* = 698\text{ }\Omega$, $C_{b'e}^* = 22,8\text{ nF}$; A : Analogienetzwerk bestehend aus zwei Schichtwiderständen und einem Polystyrolkondensator.
- l A' wie bei k, A kurzgeschlossen; Testsignal: $\frac{1}{36}$ von k.
- m A' wie bei k; im Analogienetzwerk von A ist der Polystyrolkondensator durch einen gewöhnlichen Papierkondensator von gleichem Sollwert ersetzt; ein exakter Abgleich ist nicht mehr möglich.

Fig. 9

Aufnahmen zum Abgleich der Eingangsimpedanz des Transistors OC76 ($V_{ce} = -3\text{V}$, $|I_e| = 3,0\text{ mA}$) und zum Abgleich eines passiven Netzwerkes ähnlicher Charakteristik bestehend aus zwei Schichtwiderständen und einem Papierkondensator (vgl. Text). Bandbreite der Apparatur ca. 400 Hz bis 11 MHz ; Empfindlichkeit in der Vertikalrichtung für die Aufnahmen b bis m: $0,2\text{ V/cm}$. Die Aufnahmen d, f und l dienen als Vergleich zur Beurteilung der relativen Grösse der Differenzsignale in den übrigen Abbildungen. Die beiden Eingänge des Differentialverstärkers sind in den Erläuterungen der Figur mit A' (Analogonseite) und A (Transistorseite) bezeichnet; vgl. Fig. 4a.

II. Deutung der experimentellen Resultate

1. Eingangskapazität und Steilheit

Den folgenden Betrachtungen legen wir das 1-dimensionale Transistormodell zugrunde, wie es von RITTNER⁶⁾ und WEBSTER⁷⁾ entwickelt worden ist. Es sei ein Transistor vom *pnp*-Typ vorausgesetzt (Gleichgewichtskonzentration der Elektronen bzw. der Löcher im Emitter und Collector: $n_{pe} = n_{pc}$ bzw. $p_{pe} = p_{pc}$; Gleichgewichtskonzentrationen in der Basis: $n_{nb} = N$ bzw. $p_{nb} = p_n$, N = Donatorenkonzentration in der Basis). Als x -Achse werde die Normale zu den Flächen des Emitter- und Collectorüberganges gewählt. Die Basisseite des Emitterüberganges werde mit $x = W$, diejenige des Collectorüberganges mit $x = 0$ bezeichnet (W = Basisdicke). Es sei $P(W) = P_1$ und $P(0) = P_2$ gesetzt, wobei $P(x) = -p(x)/N$ die auf Einheiten von N normierte Löcherkonzentration p an der Stelle x der Basis darstellt. Der Querschnitt des Transistors habe die Fläche A , und mit V_e bzw. V_c werde die Spannung am Emitter- bzw. Collectorübergang bezeichnet (vgl. Fig. 10).

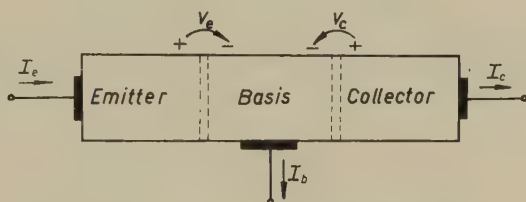


Fig. 10

Zur Wahl der positiven Strom- und Spannungsrichtungen.

Es sei zunächst in knapper Form dargelegt, inwiefern die modellmässigen Aussagen gegenüber den experimentellen Resultaten des vorangehenden Abschnittes differieren. Nach Rittner und Webster ist die stationäre Verteilung $P(x)$ der Löcher in der Basis bestimmt durch

$$2P(x) - \lg(1 + P(x)) = Zx/W \quad (1)$$

$$Z = 2P_1 - \lg(1 + P_1),$$

wobei $Z = A_j p / A_j g = I_p / I_g$, $I_g = AqD_{pb}N/W$ und I_p der Löcherstrom des Collectors bedeuten (q = Einheitsladung, D_{pb} = Diffusionskonstante der Löcher in der Basis). Hierbei sind die Volumenrekombination gleich Null und die «Emitterefficiency» gleich 1 gesetzt worden. Für den Zusammenhang zwischen den Randkonzentrationen P_1 , P_2 und V_e , V_c gilt ferner ($A = q/kT$, k = Boltzmannkonstante, T = abs. Temperatur)

$$P_1 = P_n e^{AV_e} \quad P_2 = P_n e^{AV_c}. \quad (2)$$

Dem Normalbetrieb des Transistors entsprechend ($-V_c \gg 1/A \simeq 26 \text{ mV}$) ist in (1) $P_2 \simeq 0$ gesetzt. Vernachlässigen wir den sehr kleinen Elektronenstrom des Collectors, so wird $I_c = I_p$ und mit (1) und (2)*)

$$S = dI_c/dV_e = dI_p/dV_e = AI_c + AI_g \left[\lg(1 + P_1) - \frac{P_1}{1 + P_1} \right]. \quad (3)$$

Die Zahl der in der Basis aufgespeicherten Ladungsträger kann in jedem Zeitpunkt aus der stationären Ladungsträgerverteilung $P(x)$ ermittelt werden, wenn die Zeitdauer der betrachteten Vorgänge gross ist gegen die Laufzeit τ_L der Ladungsträger in der Basis. Diese wirkt dann wie eine reine Kapazität, deren Wert gegeben ist durch

$$C_{b'e} = dQ_b/dV_e = AqN \frac{d}{dV_e} \int_0^W P(x) dx \quad \left(\omega \ll 2\pi \cdot \frac{1}{\tau_L} \right), \quad (4)$$

was mit (1) und (2) die Beziehung

$$C_{b'e} = AI_c \frac{W^2}{2 D_{pb}} \cdot 2 \frac{P_1(2P_1 + 1) [P_1 - \lg(1 + P_1)]}{[2P_1 - \lg(1 + P_1)]^3} \quad (5)$$

ergibt*). Die Abhängigkeiten (3) und (5) sind in Figur 11 unter Benützung von (1) als Funktion des normierten Stromes I_c/I_g graphisch dargestellt.

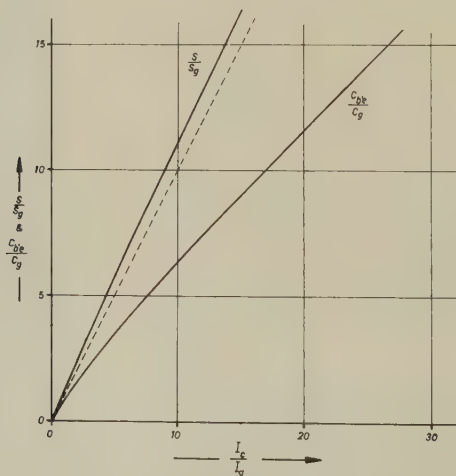


Fig. 11

Die modellmässig ermittelten und normierten Parameter S und $C_{b'e}$ als Funktion des normierten Collectorstromes $I_c = I_p$ nach Gleichung (3) und (5) ($S_g = AI_g$; $C_g = AI_g W^2/2 D_{pb}$).

*) Für eine ausführliche Herleitung von (3) und (5), vgl. zum Beispiel 8).

Man erkennt, dass die Steilheit S etwas stärker als linear mit I_c anwachsen sollte. Demgegenüber zeigen die experimentellen Resultate von Figur 5 einen Anstieg, der vor allem bei grösseren Strömen merklich kleinere Werte als die berechneten aufweist. Ähnliche Abweichungen lassen sich auch bei $C_{b'e}^*$ erkennen.

2. Der Einfluss des Querstromes in der Basis

FLETCHER⁹⁾ hat auf die Bedeutung des Querstromes in der Basis bei Leistungstransistoren aufmerksam gemacht. Wie hier gezeigt werden soll, lassen sich auch die oben festgestellten Abweichungen auf den Einfluss dieses Stromes zurückführen.

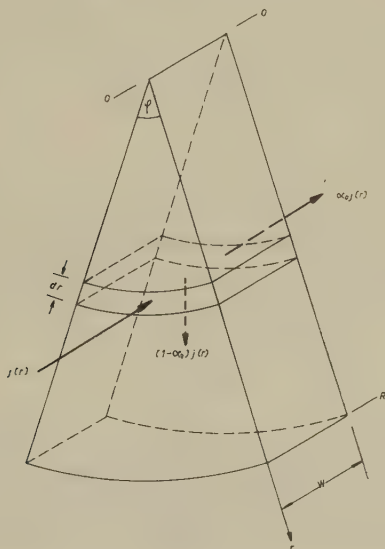


Fig. 12

Zur Berechnung des radialen Spannungsabfalles in der Basis; R – Radius des Emitters, W = Basisdicke. Die Basiszone zwischen den beiden pn -Übergängen wird als ebene Kreisscheibe vorausgesetzt.

Unter den vereinfachenden Annahmen von Figur 12 beträgt der zum Basisanschluss fließende radiale Strom $i_b(r)$

$$i_b(r) = \int_0^r (1 - \alpha_0) j(r) \varphi r dr, \quad (6)$$

wo $j(r)$ die Stromdichte auf der Emitterfläche und $\alpha_0 j(r)$ diejenige auf der Collectorfläche bedeuten. α_0 erfasst die im Basisvolumen rekombinierenden Ladungsträger und den Elektronenstrom des Emitterüberganges. Der Strom i_b erzeugt in radialer Richtung einen Spannungsabfall von

$$dV_e(r) = i_b(r) \cdot \varrho \frac{dr}{W \varphi r} \quad (7)$$

(ϱ = spezifischer Widerstand des Basismaterials). Da die Emitterseite des Überganges praktisch eine Äquipotentialfläche darstellt, hat dieser Spannungsabfall mit zunehmendem Abstande r eine Vergrößerung der Steuerspannung V_e zwischen Emitter und Basis zur Folge, welche ihrerseits eine Erhöhung der Stromdichte $j(r)$ bewirkt. Setzen wir für den Zusammenhang zwischen Steuerspannung und Stromdichte die Beziehungen

$$V_e(r) = V(0) + v(r) \quad (8)$$

und

$$j(r) = j_0 e^{AV_e(r)} = j(0) e^{Av(r)} \quad (9)$$

an, wobei $V(0)$ die Spannung V_e des Emitterüberganges am Orte $r = 0$ darstellt und $j(0) = j_0 e^{AV(0)}$ bedeutet. Mit (6) ergibt sich somit

$$\frac{dv(r)}{dr} = j(0) \frac{\varrho}{Wr} \int_0^r (1 - \alpha_0) r e^{Av(r)} dr. \quad (10)$$

Näherungsweise sei vorausgesetzt, dass neben W und j_0 auch die Leitfähigkeit $1/\varrho$ der Basis und die Stromaufteilung α_0 konstant seien. Die Lösung dieser Differentialgleichung führt dann mit den Randbedingungen $v(r)_{r=0} = 0$ und $(dv(r)/dr)_{r=0} = 0$ und mit der Normierungsgrösse $r_1 = (8W/\Lambda\varrho(1 - \alpha_0)j(0))^{\frac{1}{2}}$ auf eine radiale Stromverteilung von

$$j(r) = \frac{j(0)}{\left(1 - \left(\frac{r}{r_1}\right)^2\right)^2}. \quad (11)$$

Die Annahmen, dass ϱ und α_0 konstant seien, entsprechen nicht ganz den Tatsachen. Bei hoher Injektion ist der Basisstrom im wesentlichen durch die stromabhängige «Emitterefficiency» bestimmt. Dieser Fall lässt sich ebenfalls geschlossen behandeln; die Lösung lautet dann⁸⁾

$$j(r) = \frac{j(0)}{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}, \quad (12)$$

mit $r_0 = (8W/\Lambda\varrho(1 - \alpha_0)j(0)P_n e^{AV(0)})^{\frac{1}{2}}$. Da die Stromdichte nicht unendlich werden kann, ist dieses Ergebnis nur für $r/r_0 < 1$ verwendbar. Für den Parameter r_0 errechnet sich mit den Werten eines durchschnittlichen Niederleistungstransistors ($W = 10^{-3}$ cm, $\varrho = 1 \Omega\text{cm}$, $j(0) \leq 10$ mA/ $1,5 \cdot 10^{-3}$ cm², $(1 - \alpha_0) = 10^{-3}$ und $P_n e^{AV(0)} = P_1 \sim 10$) die Grösse $r_0 \geq 5 \cdot 10^{-2}$ cm. Als typischer Wert für den Radius R der Emitterfläche eines solchen Transistors kann $2 \cdot 10^{-2}$ cm gelten, so dass die Bedingung $(r/r_0)^2 < 1$ in den üblichen Betriebszuständen solcher Transistoren meist erfüllt ist.

Die Grösse r_0 hängt von $j(0)$, das heisst von der Injectionsdichte, ab. Dies bedingt, dass die Stromverteilung arbeitspunktabhängig ist und

eine Veränderung der Gleichstromkennlinien bewirkt. Wir erfassen diesen Einfluss mit Hilfe einer «effektiven» Fläche A_e , welche so definiert sein soll, dass

$$I_e = \int_0^{2\pi} \int_0^R j(r) r dr d\varphi = j(R) \cdot A_e \quad (13)$$

gelte. Unter Berücksichtigung von $R < r_0$ erhält man daraus mit (12) die Beziehung

$$A_e = \pi R^2 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r_0} \right)^2 \right]. \quad (14)$$

Bei der Berechnung von S und $C_{b'e}$ ist diese Arbeitspunktabhängigkeit zu berücksichtigen. Im folgenden sei ihr Einfluss auf den Wert der Steilheit S diskutiert; analoge Betrachtungen lassen sich auch bei $C_{b'e}$ durchführen.

Die Abhängigkeit der effektiven Fläche A_e vom Arbeitspunkt hat zur Folge, dass in der Berechnung von S gemäss (1) und (3) der Term ΔI_e in (3) zu erweitern ist zu $\Delta I_e (1 + (1/\Delta A_e) (dA_e/dV_e))$. Da sich $\Delta V_e(R) = \Delta V(0) + \lg(1 + (R/r_0)^2)$ wegen $R/r_0 < 1$ nicht wesentlich von $\Delta V(0)$ unterscheidet, kann im Differentialquotienten V_e näherungsweise durch $V(0)$ ersetzt werden. An Stelle von ΔI_e tritt dann in (3) der Ausdruck

$$\Delta I_e (1 - (R/r_0)^2) = \Delta I_e (1 - a I_c^2) \quad (15)$$

auf, wobei $a = (R/r_0 I_c)^2$ stromunabhängig ist und mit den obigen Zahlenwerten die Grössenordnung von 10^{-3} mA^{-2} annimmt. Es ist somit zu erwarten, dass die gemessenen Steilheitswerte unterhalb derjenigen von Figur 11 liegen. Für übliche Niederleistungstransistoren ergibt sich nach (15) bei 10 mA ein Unterschied von ca. 10%. Die Abweichungen sollten quadratisch mit dem Gleichstrom zunehmen und deshalb vor allem bei grösseren Stromdichten merklich sein.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten von Figur 5. Die quadratische Zunahme der Abweichungen scheint allerdings nicht überall erfüllt zu sein. Es ist denkbar, dass dies mit der hier vernachlässigten Abnahme von ρ bei höherer Injection zusammenhängt.

Hingegen ist die erneute Zunahme von S^* bei hohen Stromwerten (vor allem beim Exemplar 2N139 erkenntlich) im Lichte der obigen Vorstellungen nur schwer erklärbar. Es liegt deshalb nahe, für dieses Verhalten nach anderen Ursachen zu suchen. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass der Zuleitungswiderstand der Basis einen solchen Effekt hervorrufen kann.

3. Der Basiszuleitungswiderstand

Zu diesem Zweck sei die hier benutzte Impulsmethode zur Bestimmung der Parameter näher erläutert. Der Spannungsverlauf, der bei einer plötzlichen Änderung des Basisstromes um ΔI_b zwischen Basis- und Emitteranschluss auftritt, ist in Figur 13 schematisch dargestellt. Zur Ermittlung des Realteiles der Eingangsimpedanz werden der Spannungssprung zur Zeit t_0 und die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert der Spannungsänderung gemessen und gleich

$$\Delta I_b r_{bb'}^* \text{ bzw. } \Delta I_b (r_{bb'}^* + r_{b'e}^*)$$

gesetzt. Der Spannungsverlauf wird dann im Sinne des Ersatzschemas von Figur 2 so interpretiert, dass $\Delta I_b r_{b'e}^*$ der Änderung ΔV_e der Steuerungsspannung am Emitterübergang zugeordnet wird; das heisst, man setzt $\Delta V_e = \Delta I_b r_{b'e}^*$. Aus der nachträglich bestimmten Stromverstärkung $\alpha_{cb} = \Delta I_c / \Delta I_b$ folgt dann $\Delta I_c = \alpha_{cb} \cdot \Delta I_b = \Delta V_e \alpha_{cb} / r_{b'e}^*$, d. h. $S^* = \alpha_{cb} / r_{b'e}^*$.

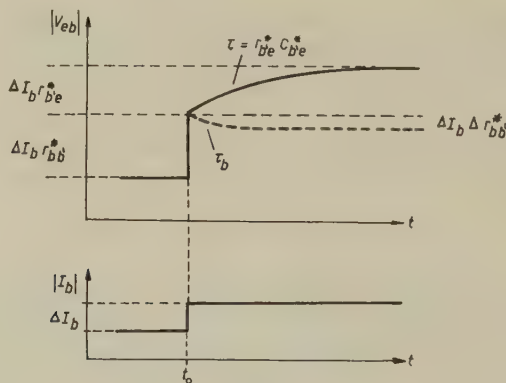


Fig. 13

Zur Bestimmung der Eingangsimpedanz des Transistors nach der Impulsmethode (vgl. Text).

Nun lassen sich bekanntlich bei Flächendioden die Zuleitungen zum pn -Übergang bei höheren Stromdichten nicht durch rein Ohmsche Widerstände darstellen*). Bei impuls-mässiger Aussteuerung ergeben sich in den Zuleitungen zeitabhängige Spannungsabfälle, die nach einem anfänglichen Höchstwert mit einer charakteristischen Zeitkonstanten (normalerweise von wenigen μsec) einem neuen, kleineren Werte zustreben. Die physikalische Ursache dieser Erscheinung liegt in der Trägheit der Diffusionsvorgänge und in der Speicherung freier Ladungsträgerpaare im Halbleiter begründet.

*) Vgl. dazu die jüngst erschienenen Beiträge von HEINLEIN¹⁰⁾ und SPENKE¹¹⁾; für weitere Literaturangaben siehe ebenda.

Da der Flächentransistor im wesentlichen aus zwei gegeneinander geschalteten Flächendioden besteht, ist zu erwarten, dass sich auch im Basiszuleitungswiderstand eine entsprechende Erscheinung bemerkbar macht. Der Spannungsabfall $\Delta I_b r_{bb'}^*$ müsste dann ebenfalls mit einer charakteristischen Zeitkonstanten τ_b ($\neq r_{b'e} C_{b'e}$) auf einen kleineren Wert $\Delta I_b (r_{bb'}^* - \Delta r_{bb'}^*)$ zurückgehen (in Figur 13 gestrichelt eingezeichnet). Modellmässig sind diesem Arbeitspunkte die Grössen $r_{bb'} = r_{bb'}^* - \Delta r_{bb'}^*$ und $r_{b'e} = r_{b'e}^* + \Delta r_{bb'}^*$ zuzuordnen*). Die nach dem oben beschriebenen Auswertverfahren ermittelte Steilheit S^* unterscheidet sich dann aber gegenüber S gemäss $S = S^*/(1 + \Delta r_{bb'}^*/r_{b'e}^*) < S^*$. Der gemessene Wert S^* entspricht demnach so lange unserer Definition $S = \Delta I_c / \Delta V_c$, als $\Delta r_{bb'}^*$ klein gegenüber $r_{b'e}^*$ bleibt. Mit zunehmendem Gleichstrom nimmt jedoch $r_{b'e}^*$ ab. Es ist somit zu erwarten, dass von einem gewissen Gleichstromwerte an der Einfluss von $\Delta r_{bb'}^*$ merkbar und folglich der gemessene Wert von S^* vergrössert wird.

Diese Erscheinung gibt eine einfache Erklärung für die im vorangehenden Abschnitt diskutierte erneute Zunahme von S^* bei höheren Strömen. Gleichzeitig wird auch die früher erwähnte Verschlechterung der Approximation des Transistors durch das verwendete Analogon bei grösseren Strömen verständlich.

Einzelversuche in dieser Richtung haben das hier entworfene Bild bestätigt. Betreibt man beispielsweise die Emitter-Basisstrecke eines gewöhnlichen Niederleistungstransistors (zum Beispiel OC76) als einfache Diode, so ist oberhalb von ca. 20 mA Durchlaßstrom die Zeitabhängigkeit des Basiszuleitungswiderstandes bei impuls-mässiger Aussteuerung direkt nachweisbar. In einem speziellen Falle wurde die Zeitkonstante τ_b zu ca. 1,5 μsec ermittelt und erwies sich bis zu Gleichströmen von 50 mA als praktisch konstant. Bei Leistungstransistoren, bei denen $r_{b'e}^*$ gegenüber $r_{bb'}^*$ der grossen Gleichströme wegen vernachlässigbar ist, sollte das zeitabhängige Verhalten des Basiszuleitungswiderstandes besonders klar hervortreten. Dies lässt sich experimentell leicht bestätigen**). Dabei zeigt sich ferner, dass im Ausgangssignal des Collectors keinerlei Andeutung über die Anwesenheit der Zeitkonstanten τ_b im Eingangskreise enthalten ist. Dieses Resultat beweist in eindeutiger Weise, dass das Auftreten dieser Zeitkonstanten einem «äusseren» Element zuzuschrei-

) Streng genommen ist dies nur richtig, wenn die Beweglichkeiten der Elektronen und der Löcher einander gleich sind. Anderenfalls ist die Änderung der Diffusionsströme in der Basis bei der modellmässigen Bestimmung von S zu berücksichtigen. Da es uns hier lediglich auf die Grössenbeziehung $S < S^$ ankommt, ist dieser Punkt im Rahmen der hier entwickelten qualitativen Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung.

**) Bei genügend kleinen Stromdichten verhalten sich dagegen Leistungstransistoren wie normale Niederleistungstransistoren.

ben ist, welches auf die innere Wirkungsweise des Transistors (das heisst auf den «intrinsic» Transistor) keinen Einfluss hat.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass das Ersatzschema von Figur 2 in bezug auf den Basiszuleitungswiderstand $r_{bb'}$ bei grossen Strömen erweiterungsbedürftig ist. Es liegt nahe, die Ergebnisse der Diodentheorie zu übernehmen, nach welcher der Zuleitungswiderstand eines pn -Überganges bei hoher Injection durch die Ersatzschaltung von Figur 14a dargestellt werden kann¹⁰). Auf den Transistor übertragen ergibt dies das Ersatzschema von Figur 14b. Hierbei sind $r_{b'e}$, $C_{b'e}$ und S mit den Werten des unmodifizierten Ersatzschemas identisch. Die Zeitkonstante $\tau_b = L_{b'b'}/r_{b'b'}$ ist durch die mittlere Lebensdauer der Minoritätsträger in der Basiszuleitung gegeben. Dieses Ersatzschema wird allen soeben beschriebenen Experimenten gerecht. Zu seiner endgültigen Bestätigung wären jedoch noch weitere Experimente bei hohen Gleichströmen notwendig.

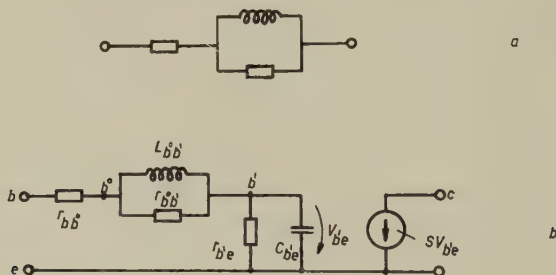


Fig. 14

Übertragung des Ersatzschaltbildes des Zuleitungswiderstandes einer pn -Diode bei hoher Injection (a) auf das Ersatzschema von Fig. 2 (b).

4. Einfache Beschreibung der experimentellen Ergebnisse

Wir haben bereits früher darauf hingewiesen⁵), dass sich die experimentellen Verhältnisse im hier betrachteten Betriebsbereich gut approximieren lassen, wenn für die Kennlinie des Emitterüberganges die Beziehung

$$I_e = I_0 e^{mAV_e} \quad (I_0 \ll I_e) \quad (16)$$

angesetzt und im Emitter ein konstanter Zuleitungswiderstand R_e angenommen wird. Dies hat zur Folge, dass jetzt die Steilheit durch

$$S = m \cdot AI_e \quad (I_e \simeq I_e \gg I_b) \quad (17)$$

gegeben ist. Nach dem in ⁵) beschriebenen Auswerteverfahren erhalten wir für m und R_e bei den Exemplaren von Figur 5 folgende Werte:

	m	R_e/Ω
OC71	0,91	0,8
OC76	0,83	0,6
2N105	$\sim 0,80$	1,0
2N139	$\sim 0,98$	0,6

Im Lichte der vorangehenden Betrachtungen kann es sich bei diesem Vorgehen nur um eine formale, näherungsweise Beschreibung des Transistors handeln. Der Ansatz (16) ist jedoch insofern naheliegend, als es auch bei Dioden üblich ist, den Einfluss der Zuleitungen bei hoher Injection in dieser Weise zu berücksichtigen*). Die Feststellung, dass die hier eingeführte Grösse R_e nicht durch die Materialeigenschaften des Emitters gegeben ist, sondern im wesentlichen Effekte wie derjenige der Steuerwirkung des Querstromes in der Basis erfasst, ist von Bedeutung, da sie die Interpretation von Messresultaten beeinflussen kann, wenn auf die inneren Vorgänge im Transistor geschlossen werden soll.

5. Die Gültigkeit des Ersatzschemas bei hohen Frequenzen

Wie in Abschnitt II.1 hervorgehoben wurde, ist die Beschreibung des frequenzmässigen Verhaltens des Transistors mit Hilfe der einzigen Kapazität $C_{b'e}$ an die Annahme einer quasistationären Verteilung der Ladungsträger in der Basis gebunden ($\omega \ll 2\pi/\tau_L$). Um sich über den Fehler Rechenschaft zu geben, der durch diese Annahme begangen wird, vergleichen wir das Ausgangssignal unseres Ersatzschemas mit dem Signal, welches bei einer genaueren Behandlung des Diffusionsprozesses der Ladungsträger in der Basis erhalten wird. Für das Verhältnis I_c/I_e ergibt sich dann¹²⁾

$$I_c/I_e \simeq \cos^{-1}(W\sqrt{i\omega/D_{pb}}), \quad (18)$$

während aus unserem Ersatzschema dafür der Ausdruck

$$I_c/I_e \simeq S(S + i\omega C_{b'e})^{-1} \quad (19)$$

folgt. Hierbei wurde vom Einfluss des Basiszuleitungswiderstandes abgesehen. Die Amplitudenwerte dieser beiden Ausdrücke stimmen bis ca. $3\omega_\alpha$ gut überein (Fehler $\leq 10\%$); hingegen zeigen die Phasen schon bei $\omega_\alpha/10$ merkliche Abweichungen ($\omega_\alpha =$ Kreisfrequenz, bei welcher $|I_c/I_e| = 1/\sqrt{2}$ ist). Eine genauere Betrachtung zeigt, dass diese Phasendifferenz

*) Vgl. zum Beispiel FLETCHER, N. H., «The high current limit of semiconductor junction devices», Proc. I.R.E. 45, 862–872 (1957).

bis zu $3\omega_\alpha$ in guter Näherung proportional zur Frequenz ist und bei ω_α ca. 13° beträgt. Infolgedessen kann der Fehler, der durch die Annahme des Ersatzschemas nach Figur 2 begangen wird, durch eine zusätzlich eingeführte Zeitverzögerung t_c des Ausgangssignales berücksichtigt werden. Dabei hat t_c den Wert

$$t_c = 0,22/\omega_\alpha \simeq \frac{2\pi}{\omega_\alpha} \cdot \frac{13}{360}. \quad (20)$$

Das derart ergänzte Ersatzschema ist in Figur 15 wiedergegeben.

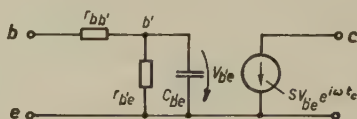


Fig. 15

Ersatzschema mit genauerer Beschreibung des Diffusionsvorganges der Ladungsträger in der Basis durch die Annahme einer Zeitverzögerung $t_c = 0,22 \cdot C_{be}/S$ im Signal des Collectors.

Die Annahme, dass die genaue Beschreibung des Transistors durch die Lösung der Diffusionsgleichung gegeben sei, beschränkt die obigen Betrachtungen auf den Fall der geringen Injection. Bei hoher Injection ist die Anwesenheit eines elektrischen Feldes in der Basis zu berücksichtigen. Nach WEBSTER⁷⁾ kann dies in einfacher Weise so geschehen, dass in diesem Betriebsbereich der Diffusionskonstanten D_{pb} ein doppelter Wert zugeschrieben wird. τ_L und t_c betragen dann nur noch die Hälfte ihrer Werte bei geringer Injection*), welche durch

$$\tau_L \simeq 1/\omega_\alpha = W^2/2 D_{pb} \quad (21)$$

gegeben sind. Erfassen wir diese Änderung mit Hilfe der (für alle Injectionsdichten richtigen) Beziehung

$$\omega_\alpha = S/C_{be}, \quad (22)$$

so wird schliesslich

$$t_c = 0,22 \cdot C_{be}/S. \quad (23)$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Aussage ist am Beispiel des OC76 von Figur 5 die Zeitverzögerung des Collectorsignales gemessen worden. Bei $I_c = 4$ mA und ca. 10% Aussteuerung ergab sich dabei für t_c ein Wert von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ sec. Demgegenüber errechnet sich nach (23) und mit den Werten aus Figur 5 und 6 eine Zeit von $5,1 \cdot 10^{-8}$ sec. Die Übereinstimmung ist demnach befriedigend und wir erkennen, dass im an-

*) Eine ausführlichere Begründung dieser Tatsache findet man in ⁸⁾.

gegebenen Beispiel der Gültigkeitsbereich des Ersatzschemas von Figur 2 frequenzmässig durch die Zeitverzögerung des Collectorsignales beschränkt wird. Dies steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den Aufnahmen von Figur 9, denen zu entnehmen ist, dass das verwendete Ersatzschema die Eingangsimpedanz des Transistors noch wesentlich oberhalb von f_x richtig wiedergibt.

Die vorliegenden Untersuchungen sind als Teil einer Dissertation⁸⁾ in den Jahren 1956/58 an der Abteilung für angewandte Physik, Physikalische Anstalt der Universität Basel, entstanden. Ihrem Vorsteher, meinem Lehrer, Herrn Prof. E. BALDINGER, bin ich für zahlreiche Diskussionen und sein stets förderndes Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet.

Der Stiftung Hasler-Werke, Bern, danke ich für ihre finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- 1) L. J. GIACOLETTO, «Study of $p-n-p$ alloy junction transistors from $d-c$ through medium frequencies», RCA Rev. 15, 506–562 (1954).
- 2) J. LÜSCHER und P. CHOQUARD, «Un simulateur de transistor», Public. Journées Internat. Calcul Analogique, Bruxelles 1955 und Techn. Mittlg. PTT 34, 193–197 (1956).
- 3) J. ZAWELS, «The natural equivalent circuit of junction transistors», RCA Rev. 16, 360–378 (1955).
- 4) J. ZAWELS, «Base-width modulation and the high-frequency equivalent circuit of junction transistors», I.R.E. Transactions ED-4, 17–22 (1957).
- 5) E. BALDINGER, W. CZAJA und M-A. NICOLET, «Über das Impulsverhalten von Flächentransistoren», ZAMP 7, 355–357 (1956).
E. BALDINGER, W. CZAJA und M-A. NICOLET, «Der Einfluss nichtidealer Emitterübergänge auf das Verhalten von Flächentransistoren», Helv. Phys. Acta 24, 428–430 (1956).
- 6) E. S. RITTNER, «Extension of the theory of the junction transistor», Phys. Rev. 94, 1161–1171 (1954).
- 7) W. M. WEBSTER, «On the variation of junction-transistor current-amplification factor with emitter current», Proc. I.R.E. 42, 914–920 (1954).
- 8) M-A. NICOLET, «Experimentelle und theoretische Untersuchungen über das Verhalten von Flächentransistoren», Dissertation, Basel 1958.
- 9) N. H. FLETCHER, «Some aspects of the design of power transistors», Proc. I.R.E. 43, 551–559 (1955).
- 10) W. HEINLEIN, «Über die Trägheit von Halbleiterdioden im Impulsbetrieb und ihre physikalische Deutung», Arch. El. Übertr. 11, 387–396 (1957).
- 11) E. SPENKE, «Das induktive Verhalten von pn -Gleichrichtern bei starken Durchlassbelastungen», Z. Angew. Phys. 10, 65–88 (1958).
- 12) R. D. MIDDLEBROOK, «An introduction to junction transistor theory», John Wiley & Sons, New York 1957.

Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss und die Erzeugung von Gitterstörstellen in Flächentransistoren

von E. Baldinger, H. Bilger und M-A. Nicolet

(Institut für angewandte Physik, Universität Basel)

(19. I. 59)

Summary. It will be shown for Si-transistors that the influence of lattice defects can be recognized in the behaviour of the static collector potential $V_0 = V_{ec}(I_c)_{I_c=0}$ and of the current transmission factor $\alpha = (I_c/I_e)_{V_{cb}=0}$ below 150° C. The same effects are also present in Ge-transistors at sufficiently low temperatures (ca. 0° C). As a check the number of lattice defects was raised by fast neutron radiation until their influence became measurable at room temperature. The measurements can be interpreted when the results of the theory of Sah et al.⁶⁾ are suitably introduced into Shockley's model of junction transistors. On the other hand thermal neutrons create essentially only such changes in the characteristics which are explainable by the Shockley model alone.

The influence of fast and thermal neutron radiation on some differential parameters and on the noise of Ge-transistors was also investigated. The results correspond to the expectations. Further, these experiments with fast neutrons support the theory that low frequency noise is mainly due to surface effects.

In den klassischen Arbeiten von SHOCKLEY *et al.*^{1) 2)} wurde die Grundlage zu einer Beschreibung der Vorgänge in pn -Übergängen gelegt, welche in vielen Fällen das wirkliche Verhalten von Flächendioden und -Transistoren in befriedigender Art und Weise beschreibt. Bei Si-Dioden und -Transistoren sind jedoch Erscheinungen beobachtet worden³⁻⁵⁾, die erst seit kurzem mit Hilfe einer erweiterten Theorie von SAH *et al.*⁶⁾ gedeutet werden können. In dieser Theorie wird der Einfluss von Rekombinationszentren im pn -Übergang in erster Näherung mitberücksichtigt.

Die folgenden Experimente sind mit dem Ziel unternommen worden, diesen Einfluss in Si- und Ge-Transistoren eingehender zu untersuchen.

1. Das Temperaturverhalten der statischen Collectorspannung V_0 und des Stromübertragungsfaktors α

Schickt man durch die Emitter-Basis-Diode eines Transistors einen Strom in Leitrichtung, so sollte nach SHOCKLEY²⁾ die Spannung V_0 zwischen dem Emitter und dem stromlosen Collectoranschluss einen charak-

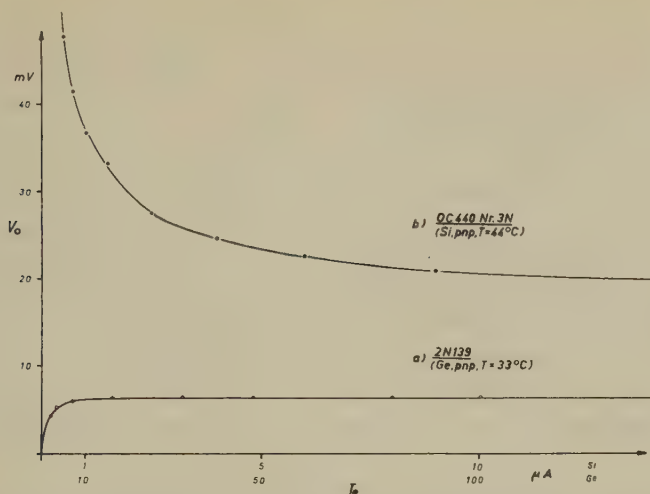


Fig. 1

Die statische Collectorspannung $V_0 = V_{ec}(I_e)_{I_c=0}$ eines Ge-Transistors (Kurve a) und eines Si-Transistors (Kurve b). Kurve a ist unter Annahme des Shockleyschen Modells berechnet⁵⁾.

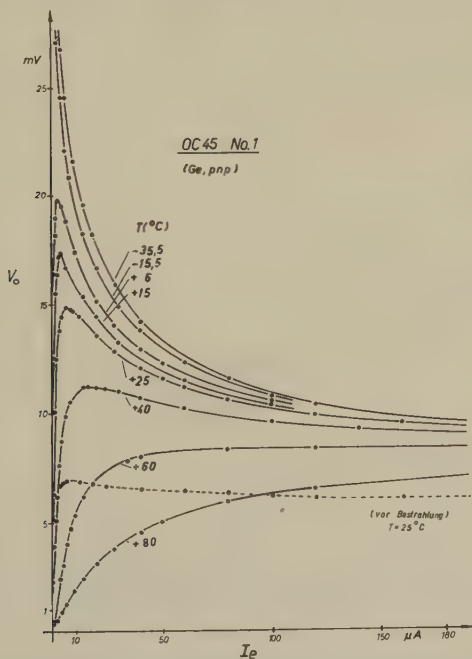


Fig. 2

Die statische Collectorspannung V_0 eines Ge-Transistors bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb von ca. 50°C sind Abweichungen vom charakteristischen Verhalten nach Fig. 1 (Kurve a) zu erkennen.

teristischen Verlauf aufweisen. Figur 1 zeigt eine solche an einem Ge-Transistor gemessene Kurve, welche mit der erwähnten Theorie in befriedigender Übereinstimmung steht.

Bei tieferen Umgebungstemperaturen lassen sich jedoch, wie Figur 2 zeigt, starke Abweichungen erkennen.

(Zur Vergrößerung des Effektes ist das Exemplar vor der Ausmessung bei Raumtemperatur mit 15-MeV-Neutronen der (d, Li) -Reaktion und einer Gesamtintensität von ca. 10^{13} n/cm² bestrahlt worden. Qualitativ lässt sich dies an der erhöhten Temperatur erkennen, bei welcher die Abweichungen vom Shockleyschen Verhalten auftreten. Der Verlauf von V_0 vor der Bestrahlung ist gestrichelt eingetragen.)

Im Falle der von uns untersuchten unbestrahlten Ge-Transistoren (Philips *pnp*-Transistoren Typ OC44, 45, 71, 73 und 76; CBS *nnp*-Transistoren Typ 2N182) lag der Temperaturbereich, in welchem diese Abweichungen bemerkbar wurden, zwischen 0°C und 30°C.

Wird dieselbe Messung an einem Si-Transistor ausgeführt, so treten bereits bei Zimmertemperatur starke Abweichungen vom Shockleyschen Verhalten auf (vgl. Figur 1, Kurve b), welche erst bei Temperaturen um 150°C verschwinden (vgl. Figur 3).

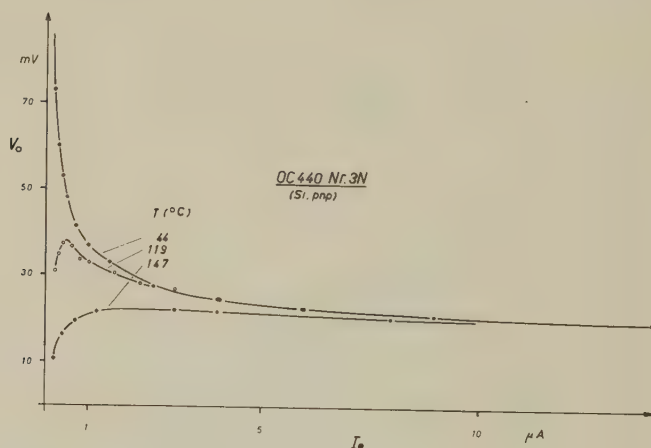


Fig. 3

Die statische Collectorspannung $V_0 = V_{ce}(I_c)_{I_c=0}$ des Si-Transistors von Fig. 1 bei verschiedenen Temperaturen. Die Abweichungen vom charakteristischen Verhalten nach Fig. 1 (Kurve a) verschwinden erst bei ca. 150°C.

Ein Vergleich der Figuren 2 und 3 lässt erkennen, dass Si- und Ge-Transistoren ein durchaus ähnliches Verhalten zeigen. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die erwähnten Abweichungen bei Si-

Transistoren verglichen mit Ge-Transistoren bis zu viel höheren Temperaturen merkbar sind.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, ebenfalls den Stromübertragungsfaktor $\alpha = (I_c/I_e)_{V_{cb}=0}$ und sein Temperaturverhalten zu untersuchen*). Wie Figuren 4 und 5 zeigen, ist α bei kleinen Strömen (im Gegensatz zur Shockleyschen Theorie) nicht konstant. Die Temperaturbereiche, in welchen die Abweichungen im Verlauf von α und V_0 auftreten, stimmen im wesentlichen miteinander überein.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen legen es nahe, die beobachteten Diskrepanzen dem Einfluss von Gitterstörungen zuzuschreiben. Mit den Ergebnissen der Theorie von SAH lassen sich die Shockleyschen Gleichungen des Transistors zu folgendem System ergänzen⁵⁾:

$$\begin{aligned} I_e &= a_{11}(e^{AV_{cb}} - 1) + b_1(e^{\frac{1}{2}AV_{cb}} - 1) + a_{12}(e^{AV_{cb}} - 1) \\ I_c &= -a_{21}(e^{AV_{cb}} - 1) + a_{22}(e^{AV_{cb}} - 1) + b_2(e^{\frac{1}{2}AV_{cb}} - 1) \end{aligned} \quad (1)$$

($A = q/kT$, q = Einheitsladung, k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur). Dabei ist im allgemeinen eine Aussteuerungsabhängigkeit von b_1 und b_2 zuzulassen. Für die Berechnung von α ist $V_{cb} = 0$ zu setzen. Eine mit dem Gleichungssystem (1) und mit konstantem b_1 berechnete Kurve ist in Figur 4 eingetragen. Innerhalb der Messgenauigkeit stimmen die berechnete und gemessene Kurve überein.

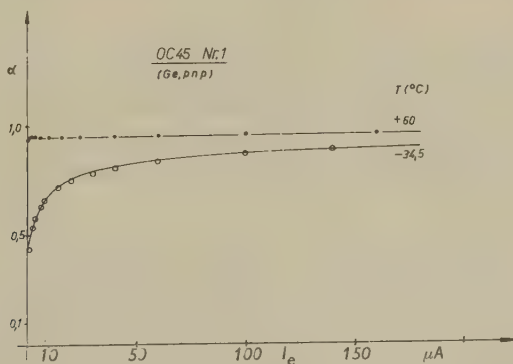


Fig. 4

Der Stromübertragungsfaktor $\alpha = (I_c/I_e)_{V_{cb}=0}$ des Ge-Transistors von Fig. 2 bei zwei verschiedenen Temperaturen. Der Verlauf bei $-34,5^\circ\text{C}$ ist auf Grund von (1) berechnet ($a_{11} = 0,113 \mu\text{A}$, $b_1 = 0,441 \mu\text{A}$, $a_{21} = 0,112 \mu\text{A}$; vgl. Text).

Auch die übrigen Ergebnisse der obigen Messungen lassen sich zumindest qualitativ durch die Annahme von Gitterstörungen deuten.

*) Vgl. auch die soeben erschienene Mitteilung von GÄRTNER *et al.*⁷⁾.

Nach SAH⁶⁾ sollten b_1 und b_2 aus Gleichung (1) zu n_i proportional sein (n_i = Inversionsdichte des Halbleiters), das heisst $b_{1,2} \sim e^{-\frac{1}{2}\Delta E/kT}$, während nach SHOCKLEY²⁾ die a_{ik} aus Gleichung (1) proportional zu n_i^2 sind, das heisst $a_{ik} \sim e^{-\Delta E/kT}$ (ΔE = Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband im Bändermodell des Halbleiters). Bei ausreichend hoher

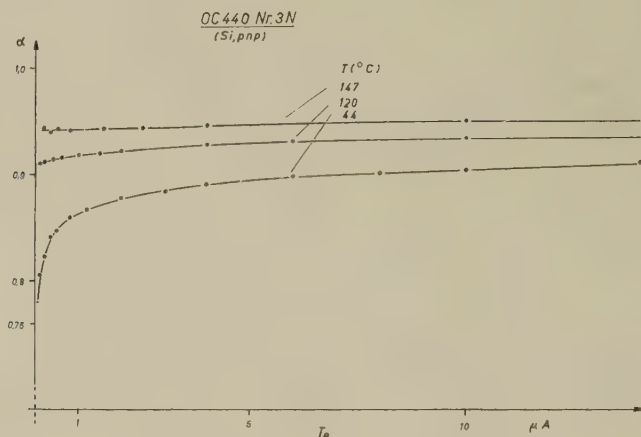


Fig. 5

Der Stromübertragungsfaktor $\alpha = (I_c/I_e)_{V_{cb}=0}$ des Si-Transistors von Fig. 3 bei variabler Temperatur.

Temperatur wird somit das Shockleysche Modell zur Beschreibung genügen ($b_{1,2} \ll a_{ik}$), während mit abnehmender Temperatur der Einfluss der Gitterstörungen immer stärker merkbar wird und zu berücksichtigen ist. Das unterschiedliche Temperaturverhalten von Ge- und Si-Transistoren erklärt sich zwanglos durch die sehr viel kleinere Inversionsdichte des Siliziums.

2. V_0 und α bei Bestrahlung mit Neutronen

Um zu einer unabhängigen Prüfung der soeben entwickelten Vorstellungen zu gelangen, wurde in weiteren Experimenten der Einfluss schneller und thermischer Neutronen auf α und V_0 an Ge-Transistoren untersucht. Dabei ist zu erwarten, dass beim Bestrahlen mit thermischen Neutronen vorzugsweise die Dotierungsverhältnisse der Basis verändert werden, während schnelle Neutronen vor allem Fehler im Gitteraufbau erzeugen, welche als Rekombinationszentren und als Traps wirken können⁸⁾.

Der Einfluss einer Bestrahlung mit schnellen Neutronen bei Zimmertemperatur ist in den Figuren 2 und 4 vorweggenommen. Ein nachträgliches dreistündiges Tempern bei 100 $^{\circ}C$ veränderte die Messwerte

nur unwesentlich. Wie die Auswertung von Figur 4 zeigt, lassen sich die derart erzeugten Abweichungen vom Shockleyschen Verhalten durch das Gleichungssystem (1) gut beschreiben.

Die Bestrahlung mit schnellen Neutronen eröffnet die Möglichkeit, bereits vorhandene Gitterstörungen in kontrollierbarer Art und Weise zu vermehren. Man darf hoffen, dass durch solche Experimente der Einfluss von Traps, Rekombinationszentren usw. genauer erfasst werden kann.

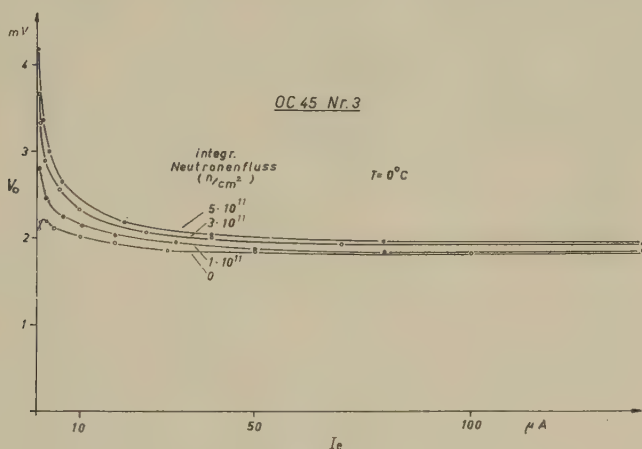


Fig. 6

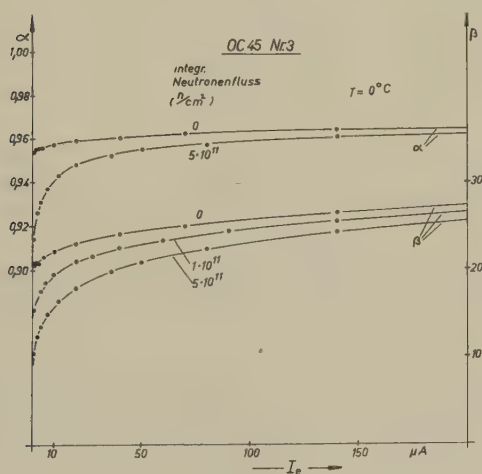


Fig. 7

Bei der Betrachtung der Figuren 6 bis 9 fällt auf, dass die Bestrahlung beim HF-Transistor OC45 auf die asymptotischen Werte von V_0 und α

nur einen schwachen, beim NF-Transistor OC71 hingegen einen wesentlich stärkeren Einfluss ausübt. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich auf die verschiedenen Basisdicken W der beiden Exemplare zurückführen ($W_{OC71} : W_{OC45} \sim 5$). Im oberen Teil des Strombereiches der Figuren 6–9 sind die Werte von V_0 und α auf die Volumen-Rekombination

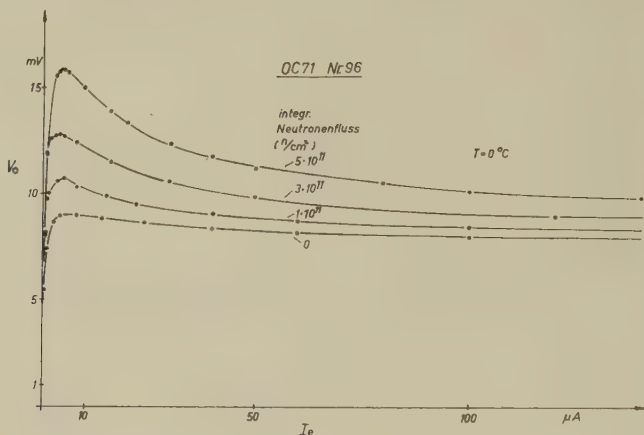


Fig. 8

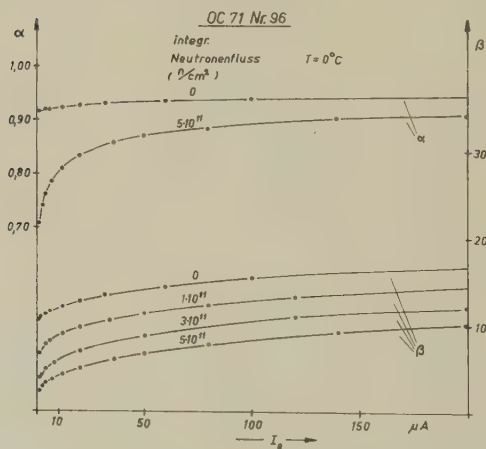


Fig. 9

Fig. 6 bis 9

Der Einfluss schneller Neutronen auf den Verlauf der statischen Collectorspannung V_0 und den Stromübertragungsfaktor $\alpha = (I_c/I_e)_{V_{cb}=0}$ bzw. $\beta = \alpha/(1-\alpha)$, gemessen an zwei charakteristischen NF- und HF-Transistoren. Bestrahlung bei Zimmertemperatur mit Neutronen der $d-d$ -Reaktion von $3,5 \pm 0,5$ MeV.

in der Basis empfindlich. Unter der Annahme einer gleichförmigen Erzeugung von Gitterstörungen ist dann zu erwarten, dass bei dicker Basis die Werte von V_0 und α mehr beeinflusst werden als bei dünner Basis. Dagegen handelt es sich im unteren Teile des wiedergegebenen Strombereiches um den Einfluss von Rekombinationszentren des pn -Überganges und somit um einen Randeffect.

Eine weitere Prüfung der oben entwickelten Vorstellungen ist durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen möglich. Ihre Wirkung besteht vor allem in der Veränderung der Endwerte von V_0 und α bei höheren Strömen (vgl. Figur 10), während die Erzeugung von Gitterstörungen kaum merkbar ist (vgl. Verhalten bei kleinen Strömen in den Figuren 8 und 10). Zum mindesten sind praktisch keine zusätzlichen Rekombinationszentren nachzuweisen.

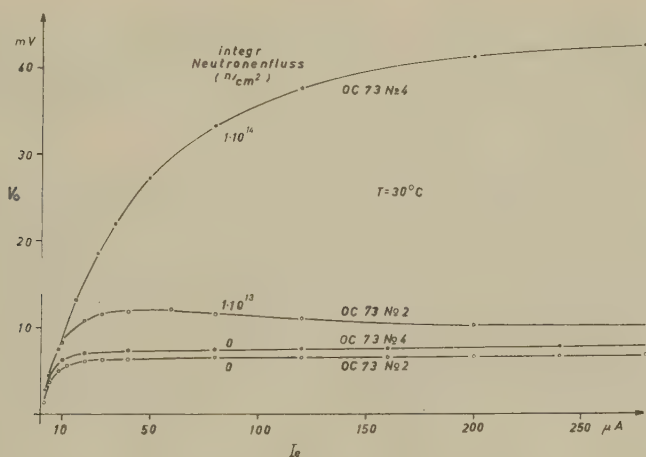


Fig. 10

Der Einfluss thermischer Reaktorneutronen auf die statische Collectorspannung zweier Ge-Transistoren (Bestrahlung bei Zimmertemperatur).

3. Die differentiellen Parameter und das Rauschen von Ge-Transistoren bei Bestrahlung mit Neutronen

Die Erweiterung des Shockleyschen Modelles nach SAH *et al.* führt nur bei sehr kleinen Strömen zu wesentlich neuen Aussagen. Bei grösseren Strömen sind keine prinzipiellen Veränderungen der Wirkungsweise des Transistors zu erwarten. Zur Prüfung dieser Vorstellungen sind jeweils vor und nach der Bestrahlung mit schnellen und thermischen Neutronen die Werte einiger Parameter des hybrid- π -Ersatzschemas*) ermit-

*) Vgl. zum Beispiel M-A. NICOLET, *Helv. phys. Acta* (dieses Heft, S. 60 Fig. 2).

telt worden. Das Resultat dieser Messungen an den Transistorexemplaren von Figur 6–10 ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus dieser ist zu ersehen, dass erwartungsgemäss bei den angewendeten Neutronendosen S und $C_{b'e}$ unverändert bleiben. Dagegen wurde stets eine leichte Zunahme von $r_{bb'}$ festgestellt, was auf eine Verkleinerung der spezifischen Leitfähigkeit der Basis hinweist. Die bei den NF-Transistoren OC73 und 71 beobachtete, starke Abnahme von $r_{b'e}$ lässt auf eine erhöhte Rekombinationsrate in der Basis schliessen. Infolge der dünneren Basis der HF-Transistoren spielt diese Zunahme beim Typ OC45 eine viel kleinere Rolle. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Figur 6–9 und ist für praktische Anwendungen von Bedeutung.

Tabelle 1

Der Einfluss der Bestrahlung von Transistoren mit thermischen und schnellen Neutronen auf einige wichtige Parameter des π -Ersatzschemas. Die Änderungen sind ausgedrückt in Prozenten der Werte vor der Bestrahlung.

Messbereich: $1 \text{ mA} \leq I_e \leq 8 \text{ mA}$; $V_{ee} = -3,0 \text{ V}$; Zimmertemperatur.

Messgenauigkeit ca. $\pm 3\%$.

Gesamter Neutronenfluss pro cm^2	Transistor	$\Delta S/S$	$\frac{\Delta C_{b'e}}{C_{b'e}}$	$\frac{\Delta r_{bb'}}{r_{bb'}}$	$\frac{\Delta r_{b'e}}{r_{b'e}}$
ca. 10^{14} thermisch	OC73 No 4	wegen sehr starker Abnahme der Stromverstärkung nicht gemessen			
ca. 10^{13} thermisch	OC73 No 2			ca. $+2\%$	-40%
ca. $5 \cdot 10^{11}$; $3,5 \pm 0,5 \text{ MeV}$	OC71 No96	$< \pm 3\%$	$< \pm 3\%$	ca. $+5\%$	-30%
	OC45 No 3			ca. $+3\%$	$< \pm 3\%$

In diesem Zusammenhang ist es ferner von Interesse, den Einfluss von Gitterstörungen auf das Rauschen von Transistoren zu studieren. Bei der Bestrahlung mit schnellen Neutronen werden gleichzeitig verschiedenartige Störungen des Kristallgitters erzeugt. Während sich im pn -Übergang vor allem Rekombinationszentren bemerkbar machen, wird das Rauschen bei tiefen Frequenzen (Excess noise) durch die Anwesenheit von Traps stark beeinflusst. Aus diesem Grunde wurde das Rauschspektrum der beiden Transistoren von Figur 6–9 vor und nach der Bestrahlung mit schnellen Neutronen ausgemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass bei der verwendeten

Neutronendosis das Rauschen nur wenig vergrößert und in seiner spektralen Verteilung praktisch nicht verändert worden ist. Beachtet man, dass die Zahl der Gitterstörungen durch die Bestrahlung stark erhöht

Tabelle 2

Der Einfluss schneller Neutronen ($3,5 \pm 0,5$ MeV, gesamter Neutronenfluss ca. $5 \cdot 10^{11}$ n/cm²) auf die Rauschzahl F zweier Transistoren in Basisschaltung. $I_e = 2,0$ mA; $V_{cb} = -3,0$ V; äusserer Lastwiderstand des Collectors: 39 kOhm; Frequenzbereich: 500 Hz bis 10 kHz; Zimmertemperatur.

Transistor	Frequenzabhängigkeit der Grösse $F \cdot (4kT \cdot 500 \Omega)$ ausgedrückt in der Form $a + b \cdot f^{-n}$					
	vor der Bestrahlung			nach der Bestrahlung		
	a 10^{-17} V^2/Hz	b 10^{-12} V^2/Hz^{1-n}	n	a 10^{-17} V^2/Hz	b 10^{-12} V^2/Hz^{1-n}	n
OC71 Nr. 96	3,8	4,1	1,52	4,5	4,7	1,52
OC45 Nr. 3	2,0	0,018	1,0	2,3	0,021	1,0

wurde, so stützt dieses Ergebnis die bereits früher geäusserte Vermutung, dass der sogenannte «excess noise» weitgehend durch Oberflächeneffekte bedingt wird⁹⁻¹²).

Weitere Experimente sind im Gange. Ihre vorläufige Auswertung hat gezeigt, dass das Gleichungssystem (1) mit konstanten Parametern a und b nicht in der Lage ist, gleichzeitig sämtliche ausgeführten Versuche mit der wünschbaren Genauigkeit wiederzugeben. Ergänzende Untersuchungen zur Verfeinerung des hier entworfenen Bildes sind deshalb notwendig.

Abschliessend möchten wir den Herren Prof. Dr. P. HUBER und F. SEILER für die wertvolle Hilfe bei den Bestrahlungsexperimenten danken.

Besonderer Dank gebührt der Stiftung Hasler-Werke, Bern, welche die vorliegende Arbeit finanziell unterstützte.

Literaturverzeichnis

1) SHOCKLEY, W., «The theory of p - n junctions in semiconductors and p - n junction transistors», Bell Syst. Techn. Journ. 28, 435-489 (1949).

2) SHOCKLEY, W., SPARKS, M. und TEAL, G. K., « p - n -junction transistors», Phys. Rev. 83, 151-162 (1951).

3) TANENBAUM, M. und THOMAS, D. E., «Diffused emitter and base silicon transistors», Bell Syst. Techn. Journ. 35, 1-34 (1956).

4) MOLL, J. L., TANENBAUM, M., GOLDEY, J. M. und HOLONYAK, N., « p - n - p -transistor switches», Proc. I.R.E. 44, 1174-1182 (1956).

- 5) NICOLET, M-A., «Experimentelle und theoretische Untersuchungen über das Verhalten von Flächentransistoren», Dissertation, Basel 1958.
 - 6) SAH, C. T., NOYCE, R. N. und SHOCKLEY, W., «Carrier generation and recombination in p - n -junctions and p - n -junction characteristics», Proc. I.R.E. 45, 1228-1243 (1957).
 - 7) GÄRTNER, W. W., HANEL, R., STAMPFL, R. und CARUSO, F., «The current amplification of a junction transistor as a function of emitter current and junction temperature», Proc. I.R.E. 46, 1875-1876 (1958).
 - 8) LARK-HOROVITZ, K., «Nucleon-bombarded semi-conductors», Semi-conducting materials, Butterworth Scientific Publ., London 1951, S. 47-77.
 - 9) KINGSTON, R. H., «Review of germanium surface phenomena», Journ. Appl. Phys. 27, 101-114 (1956).
 - 10) VAN DER ZIEL, A., «Noise in junction transistors», Proc. I.R.E. 46, 1019-1038 (1958).
 - 11) VAN VLIET, K. M., «Noise in semiconductors and photoconductors», Proc. I.R.E. 46, 1004-1018 (1958).
 - 12) WATKINS, T. B., «1/f noise in germanium devices» Proc. Phys. Soc. 73, 59-68 (1959).
-

Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace

par C. Jaccard

Institut de Physique, E.P.F. (Zürich)

(5 II 1959)

Summary. It has been shown (GRÄNICH⁵) that the explanation of the electrical properties of ice crystals requires the existence and mobility of ionized states (H_3O^+ and OH^-) and of orientational lattice defects (doubly occupied and vacant bonds). In contrast to previous theoretical treatments, all four types of lattice defects are taken into account simultaneously and the complex electrical conductivity is computed for the cases of classical and for quantum-mechanical proton transfer. The dielectric constant which closely follows a Debye dispersion, the relaxation time and the high frequency conductivity are determined by the majority defects, i.e. the kind of defects of highest specific conductivity. In contrast, the conductivity in static fields is determined by the minority defects. If both kinds of defects are balanced the conductivity and the dielectric constant are frequency-independent. In this case the dielectric constant has its high frequency value $\epsilon_\infty = 3,2$ (case of pure conduction). This is the explanation for the minima observed on mixed crystals containing hydrofluoric acid. The analysis of these results leads to the conclusion that the majority mechanism in pure ice crystals is caused by orientational defects. Their mobility is measured at high frequency. The theoretical value of the mobility of H_3O^+ ions calculated on the assumption of quantum-mechanical proton transfer is in good agreement with the experimental value of EIGEN and DE MAEYER¹⁹).

The methods for the production of pure and doped ice crystals and the high frequency equipment are described.

Introduction

L'abondance de la glace à la surface du globe terrestre et la multiplicité des phénomènes dans lesquels elle intervient, lui confèrent une importance de premier ordre et nécessite la connaissance de ses propriétés mécaniques, électriques et chimiques comme fondement utiles sinon nécessaires à la météorologie, la glaciologie, la mécanique des sols, etc. D'autre part, le fait d'être un des plus simples cristaux moléculaires construits uniquement avec la valence hydrogène la place pour la recherche à la tête d'une longue série de corps organiques de plus en plus complexes qui possèdent déjà maintenant ou posséderont à l'avenir une importance considérable tant pour la science pure que pour ses applications techniques.

Depuis plus de soixante ans des recherches se font dans divers domaines. La structure a été étudiée sous diverses conditions, introduisant neuf modifications, dont seule la plus commune a été reconnue de façon exhaustive par diffraction de rayons X, électronique et neutronique. Les propriétés thermodynamiques et les défauts de structure ont été également discutés, et nous y reviendrons au chapitre suivant. Les propriétés mécaniques, d'une importance technique évidente, ont donné lieu à de nombreux travaux, ainsi que d'autres propriétés dépendant de la structure, comme la spectroscopie hertzienne allant des fréquences infrarouges à la fréquence nulle. C'est à ce dernier domaine qu'est consacré ce travail, spécialement à la conductivité électrique complexe à basse fréquence. Se limitant à la phase hexagonale et partant de données structurales assurées, une théorie est établie qui permet avec un minimum d'hypothèses ad hoc d'interpréter les résultats livrés par l'expérience.

1. Théorie

1.1. Réseau cristallin et défauts de structure

L'étude par diffraction de rayons X ne livre que l'emplacement des atomes d'oxygène (BARNES¹), OWSTON²)³). La structure probable, confirmée par la diffraction neutronique, est $D_{6h}^+ - P6_3/mmc$. Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre, dont les quatre atomes voisins sont les sommets à une distance de 2,76 Å ($= r$). Le rapport des axes c/a est très légèrement plus petit que la valeur correspondant à des tétraèdres réguliers. Toutefois nous admettons pour simplifier que cette différence est négligeable.

Dans des couches perpendiculaires à l'axe c , on a un réseau d'hexagones réguliers, ayant chacun 3 atomes au-dessus et 3 atomes au-dessous du

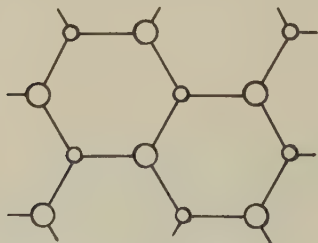


Fig. 1

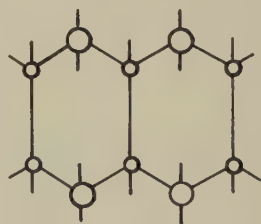
Couche perpendiculaire à l'axe c 

Fig. 2

Couche parallèle à l'axe c

plan médian (Fig. 1). Les hexagones de deux couches différentes sont toujours superposés de sorte qu'ils forment des canaux qui traversent le cristal de part en part. Dans des couches parallèles à l'axe c , on a des hexagones irréguliers avec deux atomes devant et quatre atomes derrière le plan médian (Fig. 2).

La similitude des spectres de Raman et infra-rouge de la glace et de la vapeur d'eau ont induit BERNAL et FOWLER⁴⁾ à faire les trois hypothèses suivantes, qui rendent compte du fait que les molécules d'eau conservent leur identité dans le cristal:

(1.1.1) Les atomes d'hydrogène sont sur les droites joignant deux atomes d'oxygène voisins.

(1.1.2) Sur chaque liaison se trouve un atome d'hydrogène.

(1.1.3) Chaque atome d'oxygène possède deux atomes d'hydrogène comme plus proches voisins, à une distance de 0,99 Å.

Les relations entre les différentes configurations et les propriétés thermodynamiques ont été discutées par GRÄNICH⁵⁾. Il en ressort que les différences d'énergie sont minimales, et ne jouent aucun rôle au voisinage du point de fusion, ainsi que l'ont confirmé les études de diffraction neutronique de WOLLAN, DAVIDSON et SHULL⁶⁾ sur la glace D₂O polycristalline et celles de PETERSON et LÉVY⁷⁾ sur la glace D₂O monocristalline: dans un domaine macroscopique, sur chaque valence se trouve en moyenne un demi atome d'hydrogène au voisinage de chaque atome d'oxygène. Nous admettons donc:

(1.1.4) Avant le passage d'un courant (électrique ou de diffusion) les différentes configurations sont réparties statistiquement, de sorte que le moment électrique d'un volume groupant un nombre de molécules supérieur à 20 environ est nul.

Un cristal parfait tel que nous venons de le définir n'aurait aucune conductivité électrique, si ce n'est celle produite par la déformation des molécules.

C'est pourquoi nous introduisons deux sortes de défauts, les plus simples, qui proviennent d'une violation des règles de BERNAL et FOWLER (1.1.2) et (1.1.3):

(1.1.5) Il existe des ions H₃O⁺ (et OH⁻) dans lesquels un atome d'oxygène est entouré de trois (d'un) atomes d'hydrogène.

(1.1.6) Il existe des valences O—O vides (*L*) et des valences OH—HO occupées deux fois (*D*).

L'existence des ions se présente naturellement par analogie avec le cas de l'eau. L'existence des défauts d'orientation (ou défauts de valence) a été postulée par BJERRUM⁸⁾. Nous nous bornons à ne considérer que ces deux sortes de défauts, puisque d'après l'étude de GRÄNICH⁵⁾ ce sont les seuls qui peuvent expliquer le comportement électrique. Dans cette partie théorique, nous ne faisons aucune hypothèse sur la façon dont ils sont produits, mais nous leur imposons les conditions suivantes:

(1.1.7) La répartition des défauts et de leur orientation est statistique (au moins avant le passage d'un courant).

(1.1.8) Leur concentration est à température constante en équilibre thermodynamique. La recombinaison (H_3O^+ avec OH^- , L avec D) est compensée par la dissociation. L'équilibre n'est en première approximation pas influencé par les variations de concentration.

(1.1.9) Il n'y a pas de recombinaison et d'association entre les ions et les défauts de valence.

(1.1.10) La concentration des défauts est beaucoup plus petite que celle des valences et molécules régulières, mais assez grande pour assurer la validité des calculs statistiques.

(1.1.11) La variation de la concentration sur une distance de l'ordre de la constante réticulaire est très petite.

Pour le cristal en général, nous faisons les hypothèses suivantes:

(1.1.12) Si d'autres défauts sont présents (p. ex. impuretés chimiques, dislocations, surfaces internes, etc.) leur diffusion et leur mobilité sont nulles.

(1.1.13) La pression et la température sont constantes.

D'autre part, en relation avec les hypothèses de BERNAL et FOWLER, nous admettons que chaque molécule conserve son nuage électronique et en se fondant sur nos résultats expérimentaux⁹):

(1.1.14) La conductivité électronique au courant continu est nulle.

En introduisant des probabilités de transfert, on peut calculer les déplacements des défauts en tenant compte de l'influence des potentiels de diffusion et électrique et surtout des modifications survenues antérieurement dans le réseau. On obtient ainsi pour les courants une formule, qui donne directement la conductivité électrique ou la constante de diffusion.

1.2. Probabilités de transfert par activation thermique classique

De manière générale, les défauts peuvent se mouvoir par les mécanismes élémentaires suivants:

Un des trois protons d'un ion H_3O^+ peut en se déplaçant le long de sa valence, transférer l'état ionique positif sur une molécule voisine; de même lorsqu'un ion OH^- reçoit un proton d'une molécule adjacente, l'état ionique négatif est transféré sur celle-ci. De façon analogue, une valence doublement occupée D peut envoyer, par rotation d'une de ses deux molécules terminales, un proton sur une valence voisine, en y transférant ainsi l'état D ; par contre l'état L se déplace par l'apport d'un proton d'une valence régulière voisine. Nous admettons qu'il existe une probabilité de transfert isotrope par unité de temps p_0^i pour chacun de ces mécanismes. Si un champ électrique F est appliqué, cette probabilité est modifiée, une direction devenant privilégiée, et on peut l'exprimer par un développement:

$$p = p_0 [1 + F'/F_1 \pm (F'/F_2)^2 + \dots] \quad (1.2.1)$$

où F' est la composante du champ dans la direction du mouvement. En appliquant un champ suffisamment faible, on peut se borner au terme linéaire. Le coefficient F_1 a la dimension d'un champ, et son signe dépend du genre de défaut.

Pour calculer les probabilités p_0^i de façon classique, on peut admettre qu'un proton susceptible de se déplacer est dans un potentiel comprenant deux minima, séparés par un seuil de hauteur E^i . La probabilité de transfert prend alors la forme

$$p_0^i = v_0^i \exp(-E^i/kT). \quad (1.2.2)$$

Pour un ion H_3O^+ on obtient en appliquant un champ parallèle à la valence (Fig. 3)

$$\begin{aligned} p^+ &= v_0^+ \exp [(-E^+ \pm a\mathbf{p}F/2)/kT] \\ &\simeq v_0^+ [1 \pm a\mathbf{p}F/2kT] \exp [-E^+/kT] \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

en prenant le zéro de l'énergie électrique au milieu de la valence et en appelant \mathbf{p} la charge du proton. Le signe «plus» correspond à une translation de haut en bas, et le signe «moins» à une translation de bas en haut. Comme l'énergie E^+ est en réalité l'enthalpie libre (potentiel de Gibbs), le champ F est le champ électrique macroscopique. La distance a est de 0,78 Å. Si la translation avait lieu sur une valence oblique (cosinus = 1/3),

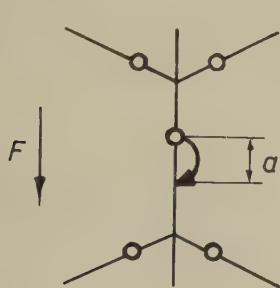


Fig. 3
Transfert d'un ion
positif

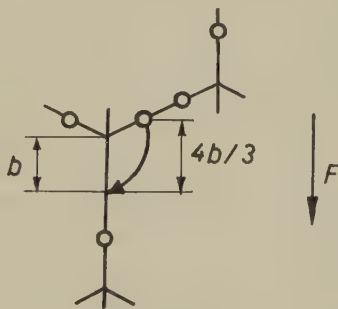


Fig. 4
Transfert d'une valence
doublement occupée

il faudrait remplacer a par $a/3$. La charge \mathbf{p} n'est pas celle du proton libre, car son déplacement est accompagné de celui des nuages électroniques dans les deux molécules, mais une charge effective⁵⁾.

Le cas des ions négatifs est analogue.

Pour une valence doublement occupée D (Fig. 4), on a l'expression

$$\begin{aligned} p^D &= v_0^D \exp [(-E^D \pm 1/2 \cdot 4/3 b\mathbf{q}F)/kT] \\ &\simeq v_0^D [1 \pm 2/3 b\mathbf{q}F/kT] \exp [-E^D/kT] \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

et une expression analogue pour les valences libres L . La distance b est de 0,99 Å. La charge q est également une charge effective, pour une même raison. Mais le théorème de l'énergie devant rester valable lors du passage d'un proton transporté successivement par un état H_3O^+ et un état D entre deux molécules voisines, on doit avoir

$$ap + 2bq = er \quad (1.2.5)$$

en plus de la simple relation géométrique

$$a + 2b = r. \quad (1.2.6)$$

Ainsi les deux charges effectives ne sont pas indépendantes. On peut encore estimer leur rapport. En effet, la présence d'une valence doublement occupée D déforme le nuage électronique en attirant vers les protons considérés un surplus de charge négative. Lorsque un de ceux-ci saute sur une valence voisine, il prend avec lui cette charge négative, de sorte que la charge totale déplacée est plus petite que celle du proton. Dans un ion H_3O^+ , chaque proton est aussi entouré par une charge négative. Lorsque un des protons se déplace le long d'une valence, sa charge va se répartir entre les deux autres protons de la molécule qu'il a quittée, et il en reçoit une nouvelle des deux protons de la molécule où il arrive (cf. 1.1.14). Ainsi, son mouvement s'accompagne d'un déplacement en sens opposé des nuages électroniques, ce qui accroît sa charge effective. On a donc la double inégalité

$$q < e < p. \quad (1.2.7)$$

Le même résultat peut être obtenu si on considère que la polarisabilité électronique est proportionnelle au champ extérieur (cf. GRÄNICH⁵)).

1.3. Probabilités de transfert par mécanisme quantique

Si le transfert du proton entre les deux minima du potentiel se fait par *effet tunnel*, on obtient une expression semblable. En effet, d'après BAKER¹⁰) on peut dans ce cas construire approximativement la fonction d'onde (au niveau énergétique le plus bas E_0) pour le potentiel total en ajoutant les fonctions d'onde de chaque minimum de potentiel simple de façon symétrique ou antisymétrique. Le niveau d'énergie primitif, correspondant à un éloignement infini, est ainsi dédoublé en deux niveaux voisins, distants de ΔE_0 . Cette énergie mesure en quelque sorte l'interaction des deux potentiels et elle est de l'ordre de E_0^2/E^i . BAKER l'a calculée pour des potentiels de Morse et montré qu'elle varie exponentiellement en fonction de la distance r . Si u_s et u_a sont les deux fonctions d'onde (symétrique et antisymétrique), la fonction totale devient

$$\psi_1 = \exp(-iE_0 t/\hbar) [p_s \exp(+i\Delta E_0 t/2\hbar) u_s + p_a \exp(-i\Delta E_0 t/2\hbar) u_a] \quad (1.3.1)$$

où p_s et p_a sont les probabilités thermodynamiques d'occupation des niveaux (en négligeant les niveaux supérieurs):

$$\begin{aligned} p_s &= \exp (\Delta E_0 / 4 k T) [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-\frac{1}{2}} \\ p_a &= \exp (-\Delta E_0 / 4 k T) [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-\frac{1}{2}} . \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

La position moyenne du proton est alors

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \bar{\psi}_1 x \psi_1 dx = a \cos (\Delta E_0 t / \hbar) [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-1} \\ a / 2 &\simeq \int \bar{u}_s x u_a dx \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

c'est-à-dire: le proton oscille autour de la position centrale avec une fréquence $\Delta E_0 / \hbar$ et une amplitude $a [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-1}$.

Si au temps $t = 0$ on enclenche subitement un champ F , on a une perturbation de potentiel $H' = -\mathbf{p} F x$, et la fonction d'onde (soumise à la condition de continuité pour $t = 0$) devient:

$$\psi_2 = \exp (-i E_0 t / \hbar) [q_s \exp (i \Delta E_0 t / 2 \hbar) v_s + q_a \exp (-i \Delta E_0 t / 2 \hbar) v_a] \quad (1.3.4)$$

avec

$$\begin{aligned} v_s &= u_s + \varphi u_a & v_a &= u_a - \varphi u_s & q_s &= p_s + \varphi p_a & q_a &= p_a - \varphi p_s \\ \varphi &= \mathbf{p} F a / 2 \Delta E_0 \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

et la position moyenne du proton est alors

$$\langle x \rangle = a \cos (\Delta E_0 t / \hbar) \left(2 \cosh \frac{\Delta E_0}{2 k T} \right)^{-1} + \frac{\mathbf{p} a^2 F}{2 \Delta E_0} \cdot \tanh \frac{\Delta E_0}{2 k T} \cdot \left(1 - \cos \frac{\Delta E_0 t}{\hbar} \right). \quad (1.3.6)$$

On en calcule la polarisabilité moyenne $\mathbf{p} \langle x \rangle / F$

$$\alpha' = \frac{\mathbf{p}^2 a^2}{2 \Delta E_0} \cdot \tanh \frac{\Delta E_0}{2 k T} . \quad (1.3.7)$$

Dans le cas classique, à partir de (1.2.3) on aurait

$$\alpha = \frac{1}{4} \cdot \frac{\mathbf{p}^2 a^2}{k T} . \quad (1.3.8)$$

Ainsi, les formules restent valables, à condition de remplacer

$$k T \quad \text{par} \quad 1/2 \cdot \Delta E_0 \cdot \coth (\Delta E_0 / 2 k T) \quad (1.3.9)$$

$$v_0^+ \exp (-E^+ / k T) \quad \text{par} \quad \Delta E_0 / \hbar . \quad (1.3.10)$$

On remarque que si $\Delta E_0 / 2 k T \ll 1$, l'effet tunnel se ramène à la forme classique.

Si on a une seconde paire de niveaux d'énergie moyenne E_1 et de séparation ΔE_1 , on a également pour ceux-ci des substitutions analogues à (1.3.9) et (1.3.10).

Pour un ensemble statistique, il faut alors tenir compte des probabilités d'occupation de chaque paire de niveaux, données par

$$P_0 = \exp (-E_0 / k T) [\exp (-E_0 / k T) + \exp (-E_1 / k T)]^{-1} \quad (1.3.11)$$

$$P_1 = \exp (-E_1 / k T) [\exp (-E_0 / k T) + \exp (-E_1 / k T)]^{-1}. \quad (1.3.12)$$

La probabilité de transfert totale se compose alors de la somme des probabilités partielles et prend la forme

$$p^+ = \sum_{i=0}^1 P_i \frac{\Delta E_i}{\hbar} [1 \pm (a \mathbf{p} F / \Delta E_i) \tanh (\Delta E_i / 2 k T)] \quad (1.3.13)$$

qu'on peut facilement généraliser.

1.4. Probabilités réticulaires de transfert

Ce sont les probabilités, pour chaque défaut, de se déplacer dans une direction particulière, en tenant compte de son emplacement, de son orientation et de la configuration des molécules voisines, indépendamment du champ électrique. Nous avons admis une répartition statistique de l'orientation des molécules avant l'application des forces extérieures. Cependant, à mesure que les défauts se déplacent, cette répartition est modifiée et on doit en tenir compte si on veut calculer correctement le développement ultérieur du phénomène. On voit en effet que si un ion H_3O^+ se déplace le long d'une chaîne de molécules, celle-ci ne peut servir pour le passage dans le même sens qu'à un ion OH^- , qui remet les protons déplacés dans leur configuration primitive. On arrive à un même résultat en faisant passer le long de la même chaîne, dans le même sens que le ion H_3O^+ , un défaut de valence D (ou un défaut de valence L en sens inverse) qui rétablit la configuration en faisant tourner les protons autour des molécules. On a ainsi un phénomène de *réactivation réciproque* du réseau entre les différents défauts.

Nous distinguons les deux cas des courants parallèles et perpendiculaires à l'axe c .

a) Transport parallèle à l'axe c

Pour les ions H_3O^+ par exemple, il y a deux sortes de sites: dans les uns la valence parallèle à c pointe vers le bas (première ligne du Tableau I), dans les autres elle pointe vers le haut (seconde ligne). Pour chaque site, un ion peut être orienté de 4 façons différentes: avec sa valence libre parallèle à l'axe c , ou alors dans une des trois directions faisant avec l'axe c un angle de 109° . Ces 8 possibilités sont représentées schématiquement dans les deux lignes supérieures du Tableau I dans la colonne $S = 0$. Les points noirs symbolisent les protons, les atomes d'oxygène n'étant pas représentés. Dans la colonne de droite sont définies les probabilités de transfert de l'état ionique d'une molécule à l'autre, distinguant 4 cas: 2 le long de la valence parallèle à c et 2 le long des valences obliques.

Au début ($t = 0$) d'après (1.1.7), chacune des 8 orientations possibles est également représentée. La probabilité p_1^+ de transfert d'un ion de la ligne supérieure à la ligne inférieure s'obtient en multipliant la proportion des ions qui ont un proton en position favorable sur la valence verticale ($3/4$) par la probabilité que ce soit précisément ce proton qui saute ($1/3$), donnant ainsi $3/4 \cdot 1/3 = 1/4$. Les autres probabilités se calculent de façon analogue:

$$p_1^{+'} = p_1^+ = 1/4; \quad p_2^{+'} = p_2^+ = 3/4.$$

Pour tenir compte de la variation de ces probabilités avec le temps, il faut introduire une nouvelle variable S définie de la façon suivante. Entre le temps $t = 0$ et le temps $t > 0$, supposons qu'un courant de ions $j(t)$ ait passé de haut en bas.

Le nombre des ions ayant traversé une surface de 1 m^2 est $\int_0^t j(t) dt$. Mais le nombre des valences parallèles à l'axe c que ces ions doivent forcément utiliser, est limité; il n'y en a que $\sqrt{3/4} \cdot r^2$ par m^2 et chaque valence ne peut servir qu'une fois. Ainsi,

Tableau I
Probabilités réticulaires de transfert

	$S = 0$	$S = 1/2$	
// axe c			$\begin{aligned} p_1^+ &= 1/4 - S/2 \\ p_1^{+'} &= 1/4 + S/6 \\ p_2^+ &= 3/4 - S/6 \\ p_2^{+'} &= 3/4 + S/2 \end{aligned}$
			$\begin{aligned} p_1^- &= 1/4 + S/6 \\ p_1^{-'} &= 1/4 - S/2 \\ p_2^- &= 3/4 + S/2 \\ p_2^{-'} &= 3/4 - S/6 \end{aligned}$
			$\begin{aligned} p_1^L &= 1/6 - S/3 \\ p_1^{L'} &= 1/2 \\ p_2^L &= 1/2 \\ p_2^{L'} &= 1/6 + S/6 \end{aligned}$
			$\begin{aligned} p_1^D &= 1/6 + S/6 \\ p_1^{D'} &= 1/2 \\ p_2^D &= 1/2 \\ p_2^{D'} &= 1/6 - S/3 \end{aligned}$
⊥ axe c			$\begin{aligned} p_1^+ &= 1/4 - S'/2 \\ p_1^{+'} &= 1/4 + S'/6 \end{aligned}$
			$\begin{aligned} p_1^- &= 1/4 + S'/6 \\ p_1^{-'} &= 1/4 - S'/2 \end{aligned}$
			$\begin{aligned} p_1^L &= 1/6 - S'/3 \\ p_1^{L'} &= 1/6 + S'/6 \\ p_2^L &= 1/3 + S'/3 \\ p_2^{L'} &= 1/3 + S'/3 \\ p_3^L &= 1/3 - S'/3 \\ p_3^{L'} &= 1/3 - S'/6 \end{aligned}$
			$\begin{aligned} p_1^D &= 1/6 + S'/6 \\ p_1^{D'} &= 1/6 - S'/3 \\ p_2^D &= 1/3 - S'/6 \\ p_2^{D'} &= 1/3 - S'/2/3 \\ p_3^D &= 1/3 + S'/3 \\ p_3^{D'} &= 1/3 + S'/3 \end{aligned}$

plus il a passé de ions, moins les possibilités de passage sont nombreuses. En moyenne, elles ont diminué d'un facteur $S = (4 r^2 / \sqrt{3}) \int_0^t j \cdot dt$. Comme pour $t = 0$ la moitié de ces valences parallèles ont leur proton vers le haut (cf. 1.1.4), la valeur extrême de S est $1/2$: tous les protons de ces valences ont sauté vers le bas. Ainsi, des 8 cas qui se présentaient pour $t = 0$, il n'en reste qu'un seul pour les ions de la ligne supérieure, et 3 pour ceux de la ligne inférieure. La probabilité de descendre pour un ion de la ligne supérieure est nulle, ce qui permet de poser

$$p_1^+ = 1/4 - S/2 .$$

La probabilité de monter pour un ion de la ligne inférieure est $1/3$ puisque chacun a un de ses trois protons en position favorable, donc

$$p_1^{+'} = 1/4 + S/6 .$$

La probabilité de monter le long d'une valence oblique pour un ion supérieur est 1, car tous ont leurs trois protons vers le haut:

$$p_2^{+'} = 3/4 + S/2$$

et la probabilité de descendre le long d'une valence oblique pour un ion inférieur est $2/3$, car chacun a deux de ses trois protons vers le bas:

$$p_2^+ = 3/4 - S/6 .$$

On a une symétrie complète entre les ions positifs et les ions négatifs, et les probabilités de transfert de ceux-ci se calculent de façon analogue, donnant les expressions où le signe de S est changé.

On remarque que le changement apporté au réseau est le même par le passage d'un ion H_3O^+ de haut en bas que par celui d'un ion OH^- de bas en haut. De même si une valence D suit le déplacement d'un ion positif, elle réoriente les molécules, laissant la configuration inchangée, comme c'est le cas pour une valence vide L allant en sens contraire au ion H_3O^+ . On peut donc définir le facteur S de façon générale en y faisant intervenir les quatre défauts

$$S = \left(4 r^2 / \sqrt{3} \right) \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt \quad (1.4.1)$$

où les j désignent les courants, c'est-à-dire le nombre de défauts passant par seconde et par m^2 .

Les probabilités pour les défauts L peuvent s'obtenir de façon identique. On a deux sites différents: les valences parallèles à c d'où les défauts peuvent se déplacer également dans les deux directions, indépendamment du facteur S

$$p_2^L = p_1^{L'} = 1/2$$

et les valences obliques. Depuis celles-ci, la probabilité de descente dans le cas $S = 0$ se calcule comme suit: les deux tiers des défauts ont la molécule voisine inférieure orientée favorablement, donc un des quatre protons adjacents est susceptible de sauter dans la bonne direction ce qui donne

$$p_1^L = 2/3 \cdot 1/4 = 1/6 = p_1^{L'} .$$

Cette probabilité doit s'annuler si $S = 1/2$, d'où

$$p_1^L = 1/6 - S/3 .$$

La probabilité de monter par contre est augmentée de moitié

$$p_2^{L'} = 1/6 + S/6 .$$

On obtient des expressions symétriques pour des valences doublement occupées *D*.

b) Transport perpendiculaire à l'axe *c*

Dans les schémas, on ne voit qu'un des angles décrits dans 1.1. Pour les ions, il n'y a qu'une sorte de site avec quatre orientations possibles. Le nombre des valences obliques par m² étant $3/4 \sqrt{2} r^2$, on peut définir une variable *S'* de façon analogue:

$$S' = \left(4 \sqrt{2} r^2/3\right) \int_0^l (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt \tag{1.4.2}$$

qui a comme limite 1/2 et où les *j* désignent les courants de défauts allant de haut en bas des schémas. Pour *S'* = 0 la probabilité de monter ou de descendre est 1/4. Pour *S'* = 1/2 une des deux doit s'annuler et l'autre vaut 1/3 ce qui donne les expressions de la dernière colonne.

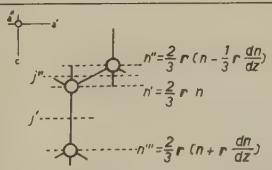
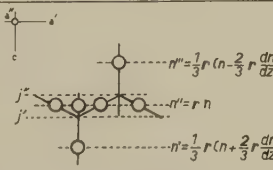
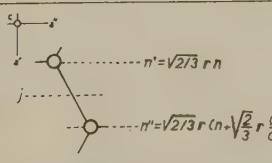
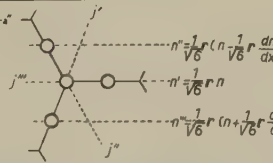
Pour les défauts d'orientation, il y a deux sortes de sites: les valences obliques et les valences horizontales avec les six possibilités de transfert qui s'obtiennent facilement.

1.5. Calcul des courants

a) Ions

Nous définissons dans le Tableau II des plans passant par les centres des atomes d'oxygène. Soient *n'*, *n''*, *n'''* le nombre par m² des ions (positifs ou négatifs) qui s'y trouvent, et *j'*, *j''* les courants, c'est-à-dire le nombre

Tableau II
Définition des courants et des concentrations

	$\oplus \quad \ominus$	<i>L D</i>
$\parallel \text{ axe } c$	<div>$\alpha = qDF/2kT$$S = (4r^2/\sqrt{3}) \int (j^+ - j^- - j^p) dt$</div>	<div>$\beta = 2bqF/3kT$</div>
$\perp \text{ axe } c$	<div>$\alpha' = qDF/\sqrt{6}kT$$S' = (4\sqrt{2}r^2/3) \int (j^+ - j^- - j^p) dt$</div>	<div>$\beta' = \sqrt{2} bqF/\sqrt{3}kT$</div>

de ions qui passent par seconde et par m² d'un plan dans l'autre. Si la concentration *n* était constante dans le cristal, on aurait par m² dans

chaque plan perpendiculaire à l'axe c : $\frac{1}{2} n \frac{4}{3} \mathbf{r} = \frac{2}{3} \mathbf{r} n$. Comme nous voulons également considérer les courants de diffusion, il faut corriger ces valeurs en remplaçant n par $n + \mathbf{r} \cdot d n / d z$ et $n - (\mathbf{r} / 3) \cdot d n / d z$. Les courants s'établissent comme la différence des transferts d'un plan dans le plan voisin. Ceux-ci sont le produit de la concentration par m^2 , de la probabilité thermodynamique de transfert corrigée pour le champ électrique et de la probabilité réticulaire de transfert. Nous obtenons ainsi pour des ions positifs dans le cas classique avec l'abréviation $\alpha = a p F / 2 k T$

Tableau III
Calcul des courants

a) Parallèlement à l'axe c					
$j^{+'}$	$= n^{+'} p_0^+(1 + \alpha)$	$p_1^+ - n^{+'} p_0^+(1 - \alpha)$	$p_1^{+'}$		
$j^{+''}$	$= n^{+''} p_0^+(1 + \alpha/3)$	$p_2^+ - n^{+''} p_0^+(1 - \alpha/3)$	$p_2^{+'}$		
$j^{-'}$	$= n^{-'} p_0^-(1 - \alpha)$	$p_1^- - n^{-'} p_0^-(1 + \alpha)$	$p_1^{-'}$		
$j^{-''}$	$= n^{-''} p_0^-(1 - \alpha/3)$	$p_2^- - n^{-''} p_0^-(1 + \alpha/3)$	$p_2^{-'}$		
$j^{L'}$	$= n^{L''} p_0^L(1 - \beta)$	$p_1^L - n^{L'} p_0^L(1 + \beta)$	$p_1^{L'}$		
$j^{L''}$	$= n^{L'''} p_0^L(1 - \beta)$	$p_2^L - n^{L''} p_0^L(1 + \beta)$	$p_2^{L'}$		
$j^{D'}$	$= n^{D''} p_0^D(1 + \beta)$	$p_1^D - n^{D'} p_0^D(1 - \beta)$	$p_1^{D'}$		
$j^{D''}$	$= n^{D'''} p_0^D(1 + \beta)$	$p_2^D - n^{D''} p_0^D(1 - \beta)$	$p_2^{D'}$		
b) Perpendiculairement à l'axe c					
j^{+}	$= n^{+'} p_0^+(1 + \alpha')$	$p_1^+ - n^{+''} p_0^+(1 - \alpha')$	$p_1^{+'}$		
j^{-}	$= n^{-'} p_0^-(1 - \alpha')$	$p_1^- - n^{-''} p_0^-(1 + \alpha')$	$p_1^{-'}$		
$j^{L'}$	$= n^{L''} p_0^L(1 - \beta'/2)$	$p_2^L - n^{L'} p_0^L(1 + \beta'/2)$	$p_2^{L'}$		
$j^{L''}$	$= n^{L'''} p_0^L(1 - \beta'/2)$	$p_3^L - n^{L''} p_0^L(1 + \beta'/2)$	$p_3^{L'}$		
$j^{L'''} p_0^L(1 - \beta')$	$p_1^L - n^{L'''} p_0^L(1 + \beta')$	$p_1^{L'}$			
$j^{D'}$	$= n^{D''} p_0^D(1 + \beta'/2)$	$p_2^D - n^{D'} p_0^D(1 - \beta'/2)$	$p_2^{D'}$		
$j^{D''}$	$= n^{D'''} p_0^D(1 + \beta'/2)$	$p_3^D - n^{D''} p_0^D(1 - \beta'/2)$	$p_3^{D'}$		
$j^{D'''} p_0^D(1 + \beta')$	$p_1^D - n^{D'''} p_0^D(1 - \beta')$	$p_1^{D'}$			

les deux premières lignes du Tableau III et en remplaçant et en négligeant tous les termes de deuxième ordre, il reste les expressions du Tableau IV, d'après lesquelles on peut définir une *mobilité* μ , un *coefficient de diffusion* D et un *coefficient d'interaction* Ω entre les différents défauts.

On obtient le même résultat perpendiculairement à l'axe c , et l'expression pour les ions négatifs est naturellement identique, sauf pour les signes.

b) Défauts de valence

On peut procéder de la même façon, mais on obtient par exemple dans le cas parallèle à c entre les courants $j^{L'}$ et $j^{L''}$ une différence de $\mathbf{r} p_0^L n^L S/6$. Ainsi les concentrations $n^{L'}$ et $n^{L''}$ ne restent pas constantes, ce qui introduit des termes quadratiques. Toutefois on peut montrer que ces

Tableau IV

Valeurs des courants

$j^+ = + n^+ \mu^+ F - D^+ \frac{dn^+}{dz} - \Omega^+ n^+ \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $j^- = - n^- \mu^- F - D^- \frac{dn^-}{dz} + \Omega^- n^- \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $\mu^\pm = (1/6) \mathbf{r} p_0^\pm a \mathbf{p} / kT$ $D^\pm = (1/6) \mathbf{r}^2 p_0^\pm$ $\Omega^\pm = (16/9 \sqrt{3}) \mathbf{r}^3 p_0^\pm$
$j^L = - n^L \mu^L F - D^L \frac{dn^L}{dz} - \Omega^L n^L \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $j^D = + n^D \mu^D F - D^D \frac{dn^D}{dz} + \Omega^D n^D \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $\mu^{LD} = (2/9) \mathbf{r} p_0^{LD} b \mathbf{q} / kT$ $D^{LD} = (1/9) \mathbf{r}^2 p_0^{LD}$ $\Omega^{LD} = (1/\sqrt{3}) \mathbf{r}^3 p_0^{LD}$

variations $\Delta n^{L'}$, $\Delta n^{L''}$ sont négligeables. En effet, on remarque dans les formules (1.4.1) et celles des Tableaux III et IV que S est de l'ordre de β c'est-à-dire $S \ll 1$. Si on écrit exactement la différence des courants on trouve

$$j^{L'} - j^{L''} = - \partial / \partial t (\Delta n^{L''}) = p_0^L (S n^{L''} / 6 + \Delta n^{L''} 4/3) \quad (1.5.1)$$

ce qui montre que

$$| \Delta n^{L''} / n^{L''} | \leq 1/8 | S | \ll 1. \quad (1.5.2)$$

Ainsi la variation des concentrations est négligeable et n'influence les courants que dans les termes du second ordre que nous laissons tomber de toute façon. Le courant qu'il faut prendre, c'est-à-dire celui qui peut se mesurer depuis l'extérieur du cristal, est la moyenne des deux courants

$$j^L = 1/2 (j^{L'} + j^{L''}) . \quad (1.5.3)$$

Perpendiculairement à l'axe c , il y a trois sortes de courants, dont l'un j''' , est en parallèle avec les deux autres, j'' et j' . Comme ceux-ci correspondent à un déplacement inférieur de moitié, le courant résultant devient

$$j^L = j^{L'''} + 1/2 (j^{L'} + j^{L''}) . \quad (1.5.4)$$

En effectuant les calculs, on ne trouve pas non plus d'anisotropie pour les courants j^L et j^D , et on les représente également dans le Tableau IV par des expressions où interviennent une mobilité, un coefficient de diffusion et un coefficient d'interaction.

1.6. Valeur de la mobilité quantique des ions

En appliquant la formule (1.3.13), on obtient pour la mobilité des ions

$$\mu/\mu_0 = P_0 \tanh (\Delta E_0/2 kT) + P_1 \tanh (\Delta E_1/2 kT) \quad (1.6.1)$$

où

$$\mu_0 = (1/3) \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar . \quad (1.6.2)$$

Dans la Figure 5, nous avons la représentation doublement logarithmique de la mobilité en fonction de la température, qui peut se partager en cinq domaines:

Domaine I: $kT \ll \Delta E_0/2$.

Seul le niveau inférieur est occupé. La mobilité a la valeur constante μ_0 .

Domaine II: $\Delta E_0/2 < kT < E_1^* = E_1 / \ln [2(E_1 - E_0) / \Delta E_0]$.

Les deux niveaux inférieurs sont occupés. La mobilité décroît comme $1/T$.

Domaine III: $E_1^* < kT < \Delta E_1/2$.

Le troisième niveau commence à être occupé.

Domaine IV: $\Delta E_1/2 < kT < E_1 - E_0$.

La paire supérieure de niveaux est faiblement occupée. Dans ces deux derniers cas, la mobilité varie exponentiellement avec $1/T$, abstraction faite d'un facteur $1/T$ dans le domaine IV.

Domaine V: $E_1 - E_0 < kT$.

Tous les niveaux sont également occupés, et la mobilité varie comme $1/T$.

Si ΔE_1 est assez petit, il arrive que le point M_1 disparaisse en se déplaçant vers les basses températures et que le maximum M_2 s'abaisse et disparaisse également. Mais en général on peut admettre que ΔE_1 est de l'ordre de grandeur de $E_1 - E_0$ (sinon il faut faire intervenir une troisième paire de niveaux).

Le maximum M_2 est de l'ordre de $\Delta E_1/E_1$, et le minimum M_0 de l'ordre de $\Delta E_0/2 E_1$.

Si les deux niveaux supérieurs sont déjà au-dessus du seuil de potentiel ($E_1 > E^\ddagger$), on doit remplacer $\tanh(\Delta E_1/2 kT)$ par 1, et dans le domaine V, la mobilité reprend une valeur constante $\mu_0/2$, le point M_1 se déplaçant vers $+\infty$.

On remarque que dans les domaines III et IV on obtient une expression de forme classique, où l'énergie d'activation est la différence d'énergie des paires de niveaux, et le facteur ν a la valeur $\Delta E_1/\hbar$. Il ne dépend ainsi pas directement de la courbure du potentiel, mais de la proximité et de l'interaction des deux positions stables.

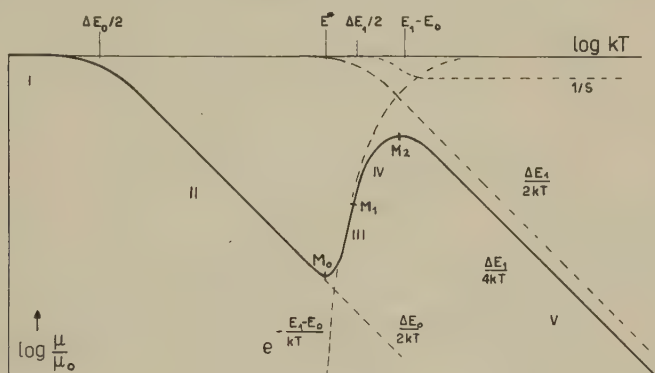


Fig. 5

Variation de la mobilité avec la température

1.7. Calcul de la conductivité électrique du cristal homogène

Nous supposons que la concentration des défauts est constante dans tout le cristal et que celui-ci est infiniment grand pour pouvoir négliger l'effet des électrodes. Avec un champ électrique $F = F_0 \cdot e^{i\omega t}$, les courants ont la même forme et il reste le système d'équations pour les valeurs effectives

$$\begin{aligned} j^+ &= +n^+ \mu^+ F - \Omega^+ n^+ (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega \\ j^- &= -n^- \mu^- F + \Omega^- n^- (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega \\ j^L &= -n^L \mu^L F - \Omega^L n^L (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega \\ j^D &= +n^D \mu^D F + \Omega^D n^D (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega. \end{aligned} \quad (1.7.1)$$

Pour une fréquence infinie, les expressions contenant les Ω disparaissent et on a pour les courants électriques

$$j_{el}^{\pm} = \pm \mathbf{p} \frac{a}{r} j^{\pm} = \mathbf{p} \frac{a}{r} n^{\pm} \mu^{\pm} F = \sigma^{\pm} F \quad (1.7.2)$$

$$j_{el}^{LD} = \mp \mathbf{q} \frac{2b}{r} j^{LD} = \mathbf{q} \frac{2b}{r} n^{LD} \mu^{LD} F = \sigma^{LD} F \quad (1.7.3)$$

où
$$\sigma^{\pm} = \mathbf{p} \frac{a}{r} n^{\pm} \mu^{\pm} \quad \sigma^{LD} = \mathbf{q} \frac{2b}{r} n^{LD} \mu^{LD} \quad (1.7.4)$$

sont les conductivités spécifiques à haute fréquence de chaque défaut. Comme ce sont ces grandeurs qu'on peut mesurer facilement, et non les mobilités ou les concentrations, c'est par elles que nous allons exprimer les propriétés électriques du cristal. Posons:

$$M^{\pm} = n^{\pm} \mu^{\pm} F = \sigma^{\pm} F / \left(\mathbf{p} \frac{a}{r} \right) \quad (1.7.5)$$

$$M^{LD} = n^{LD} \mu^{LD} F = \sigma^{LD} F / \left(\mathbf{q} \frac{2b}{r} \right)$$

$$A^{\pm} = \Omega^{\pm} n^{\pm} / i\omega = \sigma^{\pm} \Omega^{\pm} / \left(\mu^{\pm} \mathbf{p} \frac{a}{r} i\omega \right)$$

$$A^{LD} = \Omega^{LD} n^{LD} / i\omega = \sigma^{LD} \Omega^{LD} / \left(\mu^{LD} \mathbf{q} \frac{2b}{r} i\omega \right)$$

et le système devient:

$$\begin{aligned} +j^{+}(1+A^{+}) - j^{-}A^{+} &+ j^L A^{+} - j^D A^{+} &= +M^{+} \\ -j^{+}A^{-} + j^{-}(1+A^{-}) - j^L A^{-} &+ j^D A^{-} &= -M^{-} \\ +j^{+}A^L - j^{-}A^L &+ j^L(1+A^L) - j^D A^L &= -M^L \\ -j^{+}A^D + j^{-}A^D &- j^L A^D + j^D(1+A^D) &= +M^D. \end{aligned} \quad (1.7.6)$$

La solution est:

$$\begin{aligned} j^{+} &= +M^{+} + A^{+}M_0 \\ j^{-} &= -M^{-} - A^{-}M_0 \\ j^L &= -M^L + A^L M_0 \\ j^D &= +M^D - A^D M_0 \end{aligned} \quad M_0 = \frac{M^L + M^D - M^{+} - M^{-}}{1 + A^{+} + A^{-} + A^L + A^D}. \quad (1.7.7)$$

Le courant total est

$$\begin{aligned} j &= \sigma \cdot F = (j^{+} - j^{-}) \mathbf{p} \frac{a}{r} + (j^D - j^L) \mathbf{q} \frac{2b}{r} \\ &= \mathbf{p} \frac{a}{r} [M^{+} + M^{-} + M_0 (A^{+} + A^{-})] + \mathbf{q} \frac{2b}{r} [M^D + M^L - M_0 (A^L + A^D)]. \end{aligned} \quad (1.7.8)$$

On peut le décomposer en une partie continue (fréquence nulle) et une partie alternative:

$$j_0 = e [(M^+ + M^-) (A^L + A^D) + (M^L + M^D) (A^+ + A^-)] / (\Sigma A) \quad (1.7.9)$$

$$j_{\sim} = (M^+ + M^- - M^L - M^D) \left[\mathbf{p} \frac{a}{r} (A^+ + A^-) - \mathbf{q} \frac{2b}{r} (A^L + A^D) \right] / [\Sigma A (1 + \Sigma A)] \quad (1.7.10)$$

et comme

$$j_0 = \sigma_0 F \quad j_{\sim} = (\sigma - \sigma_0) F \quad (1.7.11)$$

on obtient pour la conductivité au courant continu:

$$\frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma^+ + \sigma^-} \frac{\left(\frac{\mathbf{p}a}{e\mathbf{r}}\right)^2}{1 + \frac{10}{27} \frac{\mathbf{q}b}{e\mathbf{r}}} + \frac{1}{\sigma^L + \sigma^D} \frac{\frac{128}{27} \left(\frac{\mathbf{q}b}{e\mathbf{r}}\right)^2}{1 + \frac{10}{27} \frac{\mathbf{q}b}{e\mathbf{r}}} \quad (1.7.12)$$

La partie alternative de la conductivité prend la forme:

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}} \quad (1.7.13)$$

avec

$$\sigma_{\infty} = \sigma^+ + \sigma^- + \sigma^L + \sigma^D \quad (1.7.14)$$

$$\sigma_{\infty} - \sigma_0 = \quad (1.7.15)$$

$$= \frac{\left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{e\mathbf{r}}{2\mathbf{q}b} \right] \left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b} \right]}{\left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a}\right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b}\right)^2 \right]}$$

$$\frac{1}{\tau} = \left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a}\right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b}\right)^2 \right] \frac{\mathbf{r}kT}{e^2} \quad (1.7.16)$$

Dans le cas de transfert quantique il faut appliquer (1.3.9).

Comme la partie alternative de la conductivité est complexe, on peut l'exprimer par une constante diélectrique d'après la relation

$$i\omega \varepsilon_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') = \sigma' + i\sigma'' - \sigma_0 \quad (1.7.17)$$

ce qui donne*)

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s}{1 + i\omega\tau} \quad (1.7.18)$$

$$\varepsilon_s = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \mathbf{r} k T} \cdot I' \quad (1.7.19)$$

*) ε_s ne comprend que la contribution de DEBYE, sans la composante haute fréquence ε'_{∞} .

$$\Gamma = \frac{\left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{e\mathbf{r}}{2\mathbf{q}b} \right] \left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b} \right]}{\left[(\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} \right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b} \right)^2 \right]^2} \quad (1.7.20)$$

$$\sigma_\infty - \sigma_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_s / \tau. \quad (1.7.21)$$

1.8. Discussion

a) Conductivité à haute fréquence σ_∞

C'est le cas le plus simple. Si la fréquence est beaucoup plus haute que la fréquence de relaxation $1/\tau$, les défauts se déplacent en phase avec le champ, mais sur une distance extrêmement petite, en moyenne bien inférieure à la distance \mathbf{r} . Ainsi la répartition des orientations des molécules et des défauts ne change pratiquement pas, ce qui s'exprime par l'annulation des intégrales S et S' proportionnelles à $1/\omega$. Chaque défaut peut donc se déplacer pour son compte, sans interaction avec les autres, et la conductivité totale est la somme des conductivités partielles (1.7.14). On peut assimiler les quatre mécanismes à quatre résistances en parallèle. Si les conductivités partielles diffèrent largement, la conductivité à haute fréquence est approximativement égale à la plus grande.

b) Conductivité au courant continu σ_0

Abstraction faite des facteurs constants, on voit que la résistivité $1/\sigma_0$ est égale à la somme des résistivités des deux mécanismes de transfert, à savoir $1/(\sigma^+ + \sigma^-)$ pour le déplacement des protons par translation le long des valences, et $1/(\sigma^L + \sigma^D)$ pour le déplacement des défauts d'orientation par rotation des molécules. En effet, pour qu'un courant continu puisse passer, il faut que les protons traversent le cristal de part en part, et ils doivent donc employer alternativement les mécanismes de translation et de rotation. Chacun de ceux-ci transporte la même charge, et ils sont donc assimilables à deux résistances en série. Si une des sortes de défauts est absente, la conductivité au courant continu est nulle. Elle est toujours égale environ à la plus petite des conductivités partielles.

c) Fréquence de relaxation $1/\tau$

Elle sépare le domaine des hautes fréquences où les défauts agissent chacun pour soi et où l'interaction ne joue aucun rôle, du domaine des basses fréquences où cette interaction est déterminante et où le cristal se comporte comme à la fréquence nulle (champ quasi-statique). La fréquence de relaxation varie comme σ_∞ : elle se compose de la somme des différentes conductivités. Ainsi elle est déterminée par la plus grande et plus le nombre des défauts est grand, plus elle est élevée.

d) Constante diélectrique ε

Elle apparaît comme déphasage entre le champ et le courant, pour la raison suivante. Supposons qu'une sorte de défaut soit *majoritaire*, par exemple $\sigma^D + \sigma^L \gg \sigma^+ + \sigma^-$. Lorsqu'on enclenche un champ statique, les défauts de valence L et D produisent un courant instantané beaucoup plus grand que celui des ions et par conséquent ils modifient l'orientation des molécules en diminuant pour eux-mêmes les possibilités de passage. Celles-ci n'étant rétablies que par le passage des ions, les L et les D doivent attendre ces derniers qui trouvent alors les molécules orientées plus favorablement, ce qui augmente leur débit. Ceci se manifeste par le facteur constant de l'expression (1.7.12); il est plus petit que $1/2$, ce qui rend $\sigma_0 > 2(\sigma^+ + \sigma^-)$. Les défauts d'orientation, en avançant ainsi, puis en attendant de pouvoir s'écouler, produisent une polarisation électrique de volume, qui disparaît lorsque le champ est déclenché par un déplacement en sens inverse. Avec un champ alternatif, ce phénomène se produit plus ou moins complètement, selon la fréquence, et donne lieu à une relaxation diélectrique de Debye, ainsi qu'on peut le voir d'après la formule (1.7.18); ε est indépendant des conductivités spécifiques.

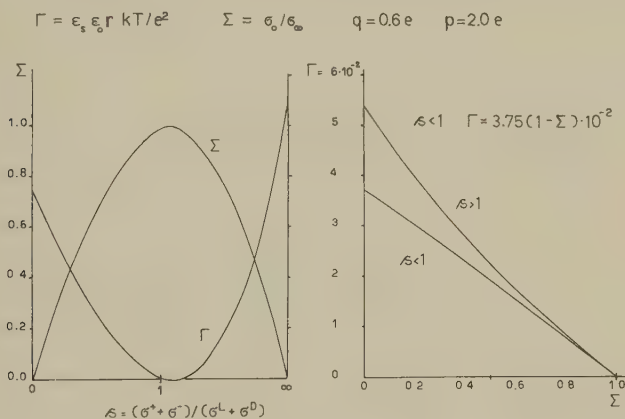


Fig. 6

Propriétés électriques du cristal en fonction du rapport des conductivités spécifiques

Lorsqu'il n'y a plus de caractère majoritaire et que le nombre des protons transportés par chaque mécanisme est le même aux hautes fréquences (annulation de la première parenthèse du numérateur de 1.7.20), les possibilités de passage qu'une sorte de défaut s'enlève en se déplaçant sont automatiquement rétablies par l'autre. La polarisation ne se forme donc pas et la constante diélectrique est nulle à toutes les fréquences; la conductivité est toujours égale à σ_∞ .

Pour une autre valeur du rapport des conductivités spécifiques (annulation de la seconde parenthèse du numérateur de 1.7.20), la constante diélectrique est également nulle. Dans ce cas, le retard des défauts de valence est compensé par l'avance des ions, de sorte que le déphasage résultant est nul.

Pour des valeurs intermédiaires, la constante diélectrique est (faiblement) négative. Ceci s'explique par le fait que chaque sorte de défaut, en se déplaçant, favorise le passage des autres, de telle sorte que tous les débits sont augmentés. La conductivité σ_0 est alors plus grande que σ_∞ .

Lorsque les ions sont majoritaires, ce sont eux qui doivent attendre que les défauts de valence se déplacent, et la constante diélectrique est également indépendante des conductivités spécifiques, mais elle a une autre valeur que précédemment (cf. Fig. 6).

A la constante diélectrique, calculée ici, qui provient du mouvement des protons, il faut ajouter la constante diélectrique à haute fréquence ε_∞ . Elle est réelle et indépendante de la fréquence dans le domaine considéré et s'ajoute à ε' . Ainsi, même si cette dernière devient négative (elle ne peut le devenir que d'une quantité beaucoup plus petite que l'unité), la constante diélectrique mesurée $\varepsilon + \varepsilon_\infty$ reste positive.

e) Analogie électrique du cristal

Comme il y a

une constante diélectrique invariable ε_∞
 une conductivité au courant continu σ_0
 un mécanisme de relaxation

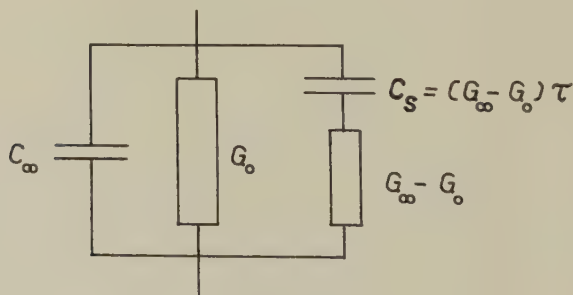


Fig. 7

Analogie électrique

on peut remplacer le cristal par le schéma de la Figure 7 où, F étant la section du cristal et l sa longueur,

$$C_\infty = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty F/l$$

$$G_0 = \sigma_0 F/l$$

$$C_s = (\sigma_\infty - \sigma_0) \tau F/l$$

$$G_\infty - G_0 = (\sigma_\infty - \sigma_0) F/l$$

1.9. Diffusion

A partir des équations générales pour les courants, on peut également calculer les phénomènes de diffusion. Toutefois, comme les défauts considérés se comportent comme des charges électriques

$$e^{\pm} = \pm \mathbf{p} \cdot \mathbf{a} / \mathbf{r} \quad e^{DL} = \pm \mathbf{q} \cdot 2 \mathbf{b} / \mathbf{r}$$

ils produisent généralement en se déplaçant un champ \vec{F} :

$$\varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{div} \vec{F} = \sum_i n^i e^i$$

qui intervient dans les formules des courants. Celles-ci ne sont donc plus linéaires. De plus, les intégrales d'interaction sont aussi multipliées par les concentrations et comme celles-ci ne sont plus constantes, cela introduit une deuxième source de non-linéarité. La solution du système complet étant ainsi trop compliquée, nous étudions d'abord le cas spécial où il n'y a que des défauts L qui diffusent dans un cristal où les concentrations sont nulles. Un cas analogue se présente pour tous les cristaux, car la surface est une zone de haute concentration des défauts L (env. $3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$) et il est intéressant d'en connaître la profondeur de pénétration.

Considérons le cas à une dimension du cristal dont la concentration satisfait aux conditions aux limites

$$x = 0: n^L = n_0^L \quad (n^+ = n^- = n^D = 0) \quad (1.9.1)$$

$$x = \infty: n^L = n^{L'} = 0.$$

Dans le cas stationnaire, nous avons les équations

$$j^L = -n^L \mu^L F - D^L n^{L'} - \Omega^L n^L \int_0^\infty j^L dt = 0 \quad (1.9.2)$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 F' = -n^L e^L \quad (1.9.3)$$

ce qui devient en éliminant le champ F

$$-\left(\frac{n^{L'}}{n^L}\right)' + n^L \left(\frac{\Omega^L}{D^L} + \frac{\mu^L e^L}{D^L \varepsilon \varepsilon_0}\right) = 0 \quad (1.9.4)$$

parce que, d'après l'équation de la continuité,

$$\int_0^\infty j^L(x, t) dt = \int_x^\infty n^L(x, t = \infty) dx. \quad (1.9.5)$$

Posons

$$\frac{\Omega^L}{D^L} \equiv \lambda_\Omega \quad \frac{\mu^L e^L}{D^L \varepsilon \varepsilon_0} \equiv \lambda_\mu \quad \lambda_\Omega + \lambda_\mu = \lambda. \quad (1.9.6)$$

Une évaluation de ces paramètres nous donne

$$\lambda_\Omega = 3\sqrt{3} \mathbf{r} \cong 14 \text{ Å} \quad \lambda_\mu = \left(\frac{2b}{\mathbf{r}} \frac{\mathbf{q}}{e}\right)^2 \frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \simeq 470 \text{ Å} \quad \left(\frac{\mathbf{q}}{e} = 0,6; \varepsilon = 3,2\right).$$

La solution des équations devient

$$n^L / n_0^L = (1 + x/x_0)^{-2} \quad x_0 = (2/\lambda n_0^L)^{1/2} \quad (1.9.7)$$

$$F/F_0 = (1 + x/x_0)^{-1} \quad F_0 = e^L n_0^L x_0 / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (1.9.8)$$

La longueur x_0 peut être interprétée comme profondeur moyenne de la couche des défauts: pour $x = x_0$, la concentration tombe au quart de sa valeur initiale. Cherchons la concentration qui rende x_0 comparable avec les dimensions du cristal:

$$x_0 > 10^{-3} \text{ m} \quad \lambda > 10^{-8} \text{ m}$$

$$n_0^L = 2/\lambda x_0 < 2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$$

ce qui correspond à une concentration relative de $6 \cdot 10^{-15}$. A l'exception des très basses températures, les concentrations auxquelles nous avons à faire sont plus grandes de plusieurs puissances de dix, de sorte que nous pouvons négliger l'effet de la surface sur le comportement de volume du cristal.

Lorsque le défaut considéré est majoritaire, comme dans le cas ci-dessus, on doit prendre pour la constante diélectrique ϵ dans l'expression de λ_μ la valeur $\epsilon_\infty = 3,2$. Par contre, si on a une faible concentration non homogène de ions dans un cristal où la concentration des défauts de valence est homogène et très élevée, les ions sont minoritaires et la constante diélectrique a pour eux sa valeur statique (environ 100) ce qui rend λ_μ du même ordre de grandeur que λ_Ω , mais sans changer de façon appréciable la distance x_0 .

Lorsque deux sortes de défauts diffusent simultanément on peut rendre l'effet du champ électrique négligeable, par exemple avec des paires (+) (L) ou (-) (D) diffusant dans le même sens, (+) (D) ou (-) (L) diffusant en sens opposé. Mais l'intégrale d'interaction ne s'annule pas, de sorte que λ reste de l'ordre de λ_Ω , et la distance de diffusion x_0 très petite. Il en est de même avec trois sortes de défauts. Par contre si des paires (+) (-) ou (L) (D) diffusent dans le même sens, elles ne produisent pas de champ électrique et n'ont aucune contribution à l'intégrale d'interaction, de sorte que λ peut devenir beaucoup plus petit que λ_Ω et même s'annuler. L'égalisation des concentrations n'a donc lieu que dans ce dernier cas de façon complète dans tout le cristal ($x_0 > 10^{-3} \text{ m}$).

2. Résultats expérimentaux

2.1. La constante diélectrique et la conductivité en fonction de la fréquence et de la concentration des impuretés

a) Glace pure

Les propriétés diélectriques ont été mesurées souvent depuis 1924, mais les résultats n'ont pas pu être interprétés de façon satisfaisante, soit à cause d'un manque de base théorique, soit parce que les valeurs obtenues n'étaient pas reproductibles. Les mesures de AUTY et COLE¹¹⁾ sont les premières par lesquelles une relaxation de Debye est mise clairement en évidence. Indépendamment, HUMBEL, JONA et SCHERRER¹²⁾ les ont effectuées avec des monocristaux et ont de plus découvert une anisotropie d'environ 10% pour la constante diélectrique statique. La présente théorie ne prédit aucune anisotropie, mais comme les calculs sont faits à partir d'un réseau idéalisé et que d'autre part on a négligé ou simplifié les interactions en se contentant des premières approxima-

tions, il est clair que les limites d'erreur théorique contiennent sans autre un effet de cet ordre de grandeur.

Ceci mis à part, on peut relever des données expérimentales les faits suivants:

1° La constante diélectrique (diminuée de la contribution électronique ϵ_∞) obéit à une loi de relaxation de Debye mise en évidence par la représentation de Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$ en demi-cercle, ce qui correspond à la formule (1.7.18).

2° Le temps de relaxation est une fonction de la température selon une loi d'Arrhenius

$$\tau = A \exp [E_\tau / kT]. \quad (2.1.1)$$

L'énergie d'activation E_τ est de 0,575 eV et le facteur $A = 5,3 \cdot 10^{-16}$ sec, ce qui donne un temps de relaxation de $2 \cdot 10^{-5}$ sec à 0°C .⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

3° Au voisinage du point de fusion, on observe aux basses fréquences une branche fortement ascendante dans les diagrammes de Cole et une augmentation de l'angle de perte $\delta = \arctg \epsilon''/\epsilon'$ qui ne correspondent plus à la formule (1.7.18). Ceci provient d'une conductivité au courant continu qu'on peut évaluer par la formule

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tg \delta = \sigma_0 / \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad (2.1.2)$$

à $1,1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ à -10°C . Comme $\sigma_0 \neq 0$, on en déduit à la fois

$$\sigma^+ + \sigma^- \neq 0 \quad \text{et} \quad \sigma^L + \sigma^D \neq 0.$$

4° Partant de τ et ϵ_s on peut avec la formule (1.7.21) calculer la conductivité à haute fréquence. On obtient:

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + \epsilon_0 \epsilon_s / \tau = 1,6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{ à } -10^\circ \text{C}. \quad (2.1.3)$$

5° Comme $\sigma_\infty \gg \sigma_0$, on a une sorte de défaut qui est majoritaire, c'est-à-dire

$$\text{soit } \sigma^+ + \sigma^- \gg \sigma^L + \sigma^D \quad (\text{ions majoritaires})$$

$$\text{soit } \sigma^L + \sigma^D \gg \sigma^+ + \sigma^- \quad (L, D \text{ majoritaires}).$$

Ces défauts majoritaires produisent la constante diélectrique statique élevée, qui est approximativement inversement proportionnelle à la température absolue. D'après les formules (1.7.19) et (1.7.20) ceci n'est possible que si le caractère majoritaire subsiste dans le domaine de température considéré. On ne peut pas dire quelle sorte de défaut est majoritaire, ni quelles sont les mobilités.

b) Glace dotée d'acide fluorhydrique

Pour répondre aux questions ci-dessus, STEINEMANN *et al.*^{13) 15) 16)} ont essayé de doter la glace de différentes impuretés et c'est avec de l'acide fluorhydrique qu'ils ont observé les effets les plus marqués et les mieux reproductibles, consistant essentiellement en une variation avec la concentration de la constante diélectrique statique et de la fréquence de relaxation. En faisant l'hypothèse que les molécules HF prennent dans le réseau la place d'une molécule H_2O , on a ainsi au voisinage de chaque F une valence où il manque un proton, c'est-à-dire un L . Si l'énergie nécessaire pour écarter ce L de la molécule de HF n'est pas trop élevée, et si la température est assez haute, chaque HF livre ainsi un L qui peut contribuer à la conductivité σ^L . (Si l'énergie est trop grande, ou la température trop basse, la libération se fait selon la loi d'action de masse, et on obtient les mêmes résultats que ci-dessous pour les ions.) En admettant que dans la glace pure on a la loi d'action de masse pour la concentration d'équilibre

$$n^L \cdot n^D = k_1(T) \quad (2.1.4)$$

on peut établir la relation (N_F = concentration de HF)

$$n^L = n^D + N_F \quad (2.1.5)$$

d'où

$$n^L = \frac{1}{2} N_F (1 + \sqrt{1 + 4 k_1 / N_F^2}) \quad (2.1.6)$$

$$n^D = \frac{1}{2} N_F (-1 + \sqrt{1 + 4 k_1 / N_F^2}) .$$

Avec les mobilités μ^L, μ^D et les charges $e^L = e^D$ (cf. 1.9) on obtient pour la conductivité

$$\sigma^{LD} = e^L (\mu^L n^L + \mu^D n^D) . \quad (2.1.7)$$

Pour avoir une vue plus claire des différents cas possibles, il convient d'introduire les variables sans dimension suivantes

$$m = (\mu^L - \mu^D) / (\mu^L + \mu^D) \quad -1 \leq m \leq +1 \quad (2.1.8)$$

$$S^L = (\sigma^L + \sigma^D)_{N_F \neq 0} / (\sigma^L + \sigma^D)_{N_F = 0} \quad (\text{conductivité réduite}) \quad (2.1.9)$$

$$v = \frac{1}{2} N_F / \sqrt{k_1} \quad (\text{concentration réduite}) \quad (2.1.10)$$

on obtient

$$S^L = \sqrt{1 + v^2} + m v. \quad (2.1.11)$$

La fonction S^L est représentée pour différentes valeurs de m dans la Figure 8.

Les molécules de HF peuvent également dissocier en ions, comme dans l'eau. Cependant, on le verra plus loin, la constante de dissociation est

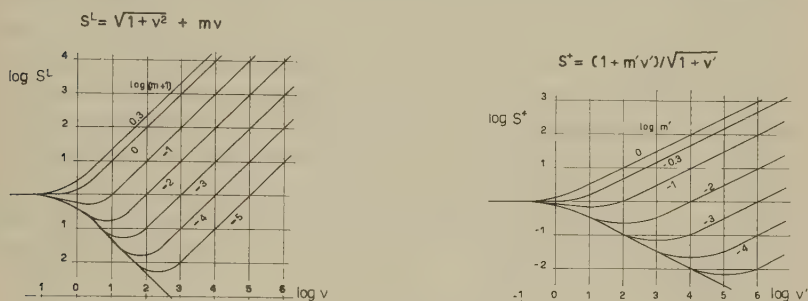


Fig 8.

Conductivités spécifiques en fonction de la concentration (grandeurs réduites)

très petite, et il faut par conséquent appliquer la loi d'action de masse :

$$n^+ N'_F = k_F N_F \quad (2.1.12)$$

où N'_F est la concentration des molécules dissociées. Comme on a pour la glace pure

$$n^+ n^- = k_0(T) \quad (2.1.13)$$

et la condition de neutralité

$$n^+ = n^- + N'_F \quad (2.1.14)$$

on obtient

$$n^+ = [k_0 (1 + k_F N_F / k_0)]^{1/2} \quad (2.1.15)$$

$$n^- = [k_0 / (1 + k_F N_F / k_0)]^{1/2}.$$

Avec les mobilités μ^+, μ^- et les charges $e^+ - e^-$ il est également favorable d'introduire les variables sans dimension

$$m' = \mu^+ / (\mu^+ + \mu^-) \quad 0 \leq m' \leq 1 \quad (2.1.16)$$

$$v' = k_F N_F / k_0 \quad (2.1.17)$$

$$S^+ = (\sigma^+ + \sigma^-)_{N_F \neq 0} / (\sigma^+ + \sigma^-)_{N_F = 0} \quad (2.1.18)$$

ce qui donne

$$S^+ = (1 + m' v') (1 + v')^{-1/2}. \quad (2.1.19)$$

La fonction S^+ est également représentée dans la Figure 8.

Pour avoir le comportement électrique du cristal à une certaine température, il faut superposer les deux schémas, avec les abscisses décalées de $\log 2k_F \sqrt{k_1/k_0}$ et les ordonnées de $\log [(\sigma^L + \sigma^D)_{N_F=0} / (\sigma^+ + \sigma^-)_{N_F=0}]$ et choisir les deux courbes correspondant aux valeurs correctes de m et m' . Si les deux courbes ne se coupent pas, le caractère majoritaire reste indépendamment de la concentration. Si elles se coupent, il change de côté, et on doit observer deux minima de la constante diélectrique statique. De toute façon, pour les hautes concentrations, les valences libres sont toujours majoritaires, car leur nombre est proportionnel à N_F tandis que celui des ions positifs n'est proportionnel qu'à $(N_F)^{\frac{1}{2}}$. Considérons le résultat des mesures de STEINEMANN (Fig. 17¹⁶), à -3°C) où ϵ_s a un minimum pouvant descendre à 1 ± 2 (communication privée) pour $N_{F_1} = 3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ et pour $N_{F_2} = 1,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Si l'hypothèse ci-dessus est valable, on peut dire que pour

$$\begin{array}{ll} N_F > N_{F_1} & \text{les défauts de valence sont majoritaires} \\ N_{F_1} > N_F > N_{F_2} & \text{les ions sont majoritaires} \\ N_{F_2} > N_F & \text{les défauts de valence sont majoritaires.} \end{array}$$

Ainsi la *constante diélectrique de la glace pure* est produite par le mouvement des *défauts de valence*. On peut donc appliquer les formules (1.7.19) et (1.7.20) en y faisant $\sigma^L + \sigma^D \gg \sigma^+ + \sigma^-$. En introduisant les valeurs mesurées pour ϵ_s , r , a , b et T , on peut déterminer les charges effectives

$$p = 2,0 e \quad (2.1.20)$$

$$q = 0,6 e$$

où e est la charge élémentaire.

Dans le domaine moyen $N_{F_2} < N_F < N_{F_1}$, on a les conductivités

$$\sigma_0 (= \sigma_F) = 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{ et } \sigma_\infty - \sigma_0 (= \sigma_D) \leq 6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}.$$

Ainsi, σ_∞ n'est que légèrement supérieur à σ_0 , au maximum d'environ 30%. Le caractère majoritaire des ions n'est donc pas très bien tranché. Ceci se manifeste également par la valeur relativement faible de la constante diélectrique dans ce domaine. Avec les valeurs ci-dessus, et d'après les formules du paragraphe 1.7, elle doit être environ 27, ce qui correspond à la valeur expérimentale. Si on pouvait augmenter la concentration d'un facteur 10 ou plus, les L redeviendraient nettement majoritaires et la constante diélectrique remonterait à sa valeur de 100 environ (s'il ne se produit pas des effets exclus dans nos hypothèses, par exemple des associations).

Lorsque la température décroît, les deux minima s'écartent (loc. cit. Fig. 13 et 14). Dans la représentation avec S^L et S^+ cela revient à modifier la position relative des deux courbes, en déplaçant la courbe S^+ vers le haut et vers la gauche. Ceci est en accord avec les énergies d'activation qui seront discutées plus loin.

La fréquence de relaxation augmente aussi avec la concentration. Avant le premier minimum de ε_s on a $\sigma^+ + \sigma^- \ll \sigma^L + \sigma^D$ et $\sigma^L \simeq \sigma^D$ de sorte que la variation de $1/\tau$ est faible. Entre les deux minima, les conductivités σ^+ et σ^L sont environ égales et comme $1/\tau$ est proportionnel à $\sigma^+ + \sigma^L$, il croît environ comme $(N_F)^{\frac{1}{2}}$. En-dessus du deuxième minimum, σ^L devenant majoritaire, $1/\tau$ croît avec N_F . Ce domaine n'est pas atteint à -3°C car on ne peut pas augmenter la concentration au-delà d'une certaine limite (env. 10^{25} m^{-3}), mais à -36°C on observe une augmentation de la pente (loc. cit. Fig. 19). Ce n'est que dans ce domaine qu'on peut interpréter la valeur de l'énergie d'activation E_τ , car entre les deux minima, la fréquence de relaxation est formée de la somme de deux fonctions exponentielles en $1/kT$.

Si la *mobilité des L* était inférieure à celle des *D*, on aurait $m < 0$ dans la représentation de S^L et la courbe aurait un minimum. Comme aux faibles concentrations la fréquence de relaxation est essentiellement proportionnelle à σ_∞ , elle devrait aussi montrer un minimum. Ceci n'étant apparemment pas le cas (et étant confirmé par des mesures directes de σ_∞) on peut en déduire que $m \gtrsim 0$ et que la mobilité des *L* est au moins égale à celle des *D*.

La dispersion des mesures pour ε_s et $1/\tau$, due à la formation de charges spatiales et à une erreur sur N_F , ne permettent qu'une interprétation qualitative, mais elles sont maintenant reprises dans de meilleures conditions et nous espérons en augmenter la précision.

2.2. Conductivité à très haute et très basse fréquence

a) Courant continu

La conductivité au courant continu de la glace pure a été mesurée (entre autres) par JOHNSTONE¹⁷⁾ et par BRADLEY¹⁸⁾. Ils trouvent à -10°C une valeur de $1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ environ, et une dépendance de la température selon une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,68 eV respectivement 0,53 eV. Ces mesures ont été faites dans un petit domaine de température ($3,7 \leq 1000/T \leq 4,0$), de sorte que l'erreur sur l'énergie d'activation peut être assez grande. Nous avons répété cette mesure avec des monocristaux cylindriques et des électrodes d'or évaporées sous vide. Après avoir laissé les cristaux court-circuités à -10°C

pendant quelques jours, les électrodes se comportent normalement sans montrer d'effet redresseur et de variation de courant supérieure à quelques % en une dizaine de minutes. Avec un champ de $2,5 \cdot 10^4$ V/m nous avons obtenu les valeurs de la Figure 9 entre -10 et -46°C . L'énergie d'activation est

$$0,61 \text{ eV.} \quad (2.2.1)$$

EIGEN et DE MAEYER¹⁹⁾ ont mesuré directement la constante de dissociation des ions en appliquant aux échantillons un champ assez grand pour que tous les ions dissociés soient immédiatement attirés vers les

Conductivité au courant continu

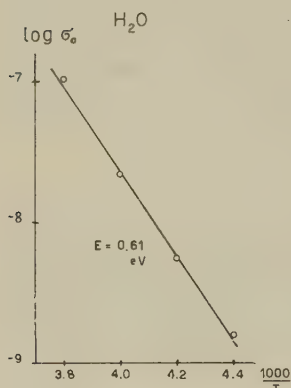


Fig. 9

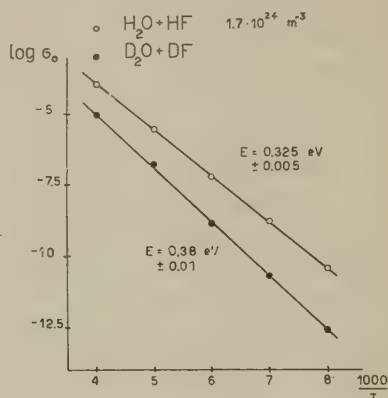


Fig. 10

électrodes avant qu'ils n'aient le temps de se recombiner. En considérant des effets secondaires, ils ont pu évaluer la constante de recombinaison et par conséquent la concentration d'équilibre. (Remarquons que ces mesures peuvent s'appliquer aussi bien aux défauts de valence qu'aux ions, et ne demandent que la majorité d'une sorte de défaut.) Il en ressort que la dissociation est très faible et que la concentration à -10°C est très basse ($3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$) ce qui donne la grande mobilité ionique de

$$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs.} \quad (2.2.2)$$

b) Glace dotée d'acide fluorhydrique

La conductivité au courant continu σ_0 est égale à la conductivité à basse fréquence σ_F de STEINEMANN, et proportionnelle à la racine de la concentration. Nous avons effectué des mesures avec de la glace très impure ($N_F = 1,7 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$, $\sigma_0 = 2,1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ à -10°C) et des électrodes «sandwich» (cf. 3.1), qui nous ont assuré une bonne reproduc-

tibilité et surtout une grande variation de la température, qui en produisant une variation de σ_0 de six décades, permet de déterminer l'énergie d'activation avec assez de précision (Fig. 10). Celle-ci est de

$$0,325 \pm 0,005 \text{ eV} \quad (2.2.3)$$

ce qui concorde avec la valeur indiquée par STEINEMANN.

c) Glace D₂O dotée de DF

Nous avons mesuré la conductivité de la glace lourde dotée de DF et avec des électrodes sandwich de DF également (Fig. 10). On observe une énergie d'activation de

$$0,38 \pm 0,01 \text{ eV}. \quad (2.2.4)$$

d) Conductivité à haute fréquence de la glace dotée de HF

Nous avons mesuré à des fréquences entre 10 et 250 kc la conductivité de la glace dotée de HF en fonction de la température et de la concentration. A -54°C on a nettement une relation linéaire entre σ_∞ et la concentration. Comme dans ces conditions les L sont certainement majoritaires, ceci confirme l'hypothèse proposée pour l'inclusion du HF

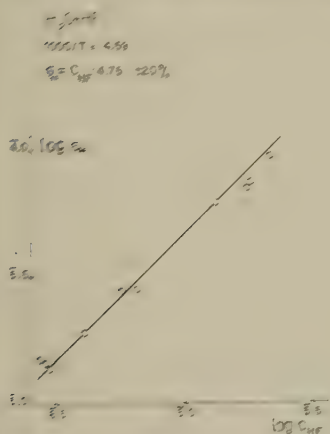


Fig. 11

Conductivité à haute fréquence en fonction de la concentration à -55°C

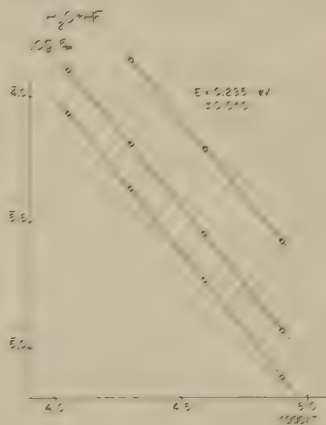


Fig. 12

Conductivité à haute fréquence en fonction de la température ($c = 4 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $1.2 \cdot 10^{-5}$)

dans le réseau à la place des molécules d'eau. En effet, le nombre des ions (livrés par les molécules HF) ou des valences libres liées à ces molécules avec une certaine énergie plus grande que kT , ne peut augmenter qu'avec la racine de la concentration de l'acide à cause de la loi d'action de masse.

D'autre part le nombre des L est égal à celui des molécules de HF et par conséquent indépendant de la température. On peut donc calculer la mobilité, qui est seule responsable de la variation de σ_∞ avec la température. On obtient ainsi à -54°C (Fig. 11)

$$\sigma_\infty = N_F \cdot 1,6 \cdot 10^{-28} \quad \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (2.2.5)$$

d'où, avec $e^L = q \cdot 2b/r$

$$\mu^L = (2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs} \quad (2.2.6)$$

ou bien

$$\mu^L = 5,8 \cdot 10^{-4} \exp E_{\mu L} / kT \quad \text{m}^2/\text{Vs} \quad (2.2.7)$$

$$E_{\mu L} = (0,235 \pm 0,010) \text{ eV}. \quad (2.2.8)$$

2.3. Effets de charges spatiales

Lorsque les électrodes sont imperméables aux différentes charges, celles-ci, se déplaçant sous l'action d'un champ électrique, s'accumulent et forment une charge spatiale répartie, qui produit une élévation de la constante diélectrique et un abaissement de la conductivité. Ces variations sont spécialement sensibles aux basses fréquences: la conductivité tombe à zéro, et la constante diélectrique atteint des valeurs qui peuvent dépasser 10000. La théorie de ce phénomène a été développée d'abord par JAFFÉ²⁰⁾ (puis par ses collaborateurs) pour le cas statique, et par MACDONALD²¹⁾ pour un champ alternatif. Les premières observations ont été faites par OPLATKA²²⁾ sur de la glace assez impure (conductivité de l'eau $0,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, et conductivité de la glace à -5°C $0,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$). Il a trouvé avec des électrodes massives en or, qu'il se forme une charge spatiale si la glace cristallise en présence de l'air atmosphérique, ou si l'eau contient de l'acide carbonique. Ceci se manifeste par une distorsion du potentiel statique le long de l'échantillon, une forte augmentation de la constante diélectrique apparente, et une chute du courant en fonction du temps. En interprétant ses mesures avec les formules de JAFFÉ il obtient à -5°C pour la mobilité, la diffusion et la concentration

$$\begin{aligned} \mu &= 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs} & D &= 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \\ D/\mu &= 5 \text{ V} & n &= 1,2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3} \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

Malheureusement il s'est borné à montrer que les formules de JAFFÉ s'appliquent pour le déroulement temporel des phénomènes. Il ne l'a pas prouvé pour la dépendance de la longueur de l'échantillon et de la tension appliquée, n'ayant effectué ses mesures que pour une seule valeur de celles-ci. C'est pourquoi on ne peut pas attribuer une bien grande certitude aux valeurs (2.3.1) car il est presque certain que la théorie de JAFFÉ constitue un cas idéalisé qui ne s'applique à la glace qu'avec certaines précautions après élimination des effets secondaires.

STEINEMANN a aussi observé une charge spatiale que suit assez bien la théorie de MACDONALD. L'augmentation de la constante diélectrique $\Delta\epsilon_s$ (loc. cit. Fig. 13) tend à devenir proportionnelle aux très basses fréquences à $(\sigma_F)^{\frac{1}{2}}$ c'est-à-dire à $n^{\frac{1}{2}}$ comme le prévoit la théorie. D'autre part elle est proportionnelle à la longueur du cristal (loc. cit. Fig. 21). On peut en évaluer la concentration des charges mobiles:

$$n = \left(\frac{\Delta\epsilon_s}{e} \right)^2 \frac{32 \pi^2 \epsilon_0 D}{\epsilon \epsilon \mu} = 10^{19} \text{ m}^{-3} \quad (2.3.2)$$

ce qui donne avec $\sigma \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ une mobilité de

$$\mu = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}. \quad (2.3.3)$$

Nous avons fait des mesures avec un *champ continu superposé*¹⁴⁾. On observe une forte diminution de $\Delta\epsilon_s$ et σ_0' devient également plus petit, ce qui pourrait s'interpréter par des charges amassées aux électrodes et à mobilité réduite. Cet effet sera utilisé dans des mesures ultérieures destinées à obtenir ϵ_s avec plus de précision.

2.4. Interprétation

a) Défauts de valence

En se fondant sur les résultats précédents et en tenant compte de la relation linéaire entre la conductivité à haute fréquence et la concentration de l'acide fluorhydrique, on peut attribuer à la mobilité des L la valeur

$$\mu^L = 5,8 \cdot 10^{-4} \exp(-E_1^L/kT) \text{ m}^2/\text{Vs} \quad (2.4.1)$$

avec l'énergie d'activation pour le déplacement

$$E_1^L = (0,235 \pm 0,010) \text{ eV}. \quad (2.4.2)$$

D'autre part, comme ni la fréquence de relaxation, ni la conductivité à haute fréquence ne manifestent un minimum en fonction de la concentration, on peut attribuer à la conductivité des D une valeur voisine ou inférieure à celle des L

$$\mu^D \lesssim \mu^L \quad (2.4.3)$$

$$n^L e^L \mu^L \leq \sigma^L + \sigma^D \leq 2 n^L e^L \mu^L. \quad (2.4.4)$$

Comme

$$\sigma_\infty (\text{pur}) = 1,6 \cdot 10^6 \exp(-0,575 \text{ eV}/kT) \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (2.4.5)$$

on obtient pour la concentration des défauts dans la glace pure, en admettant que les énergies d'activation de la mobilité des L et des D sont à peu près égales

$$n_0^L = n_0^D = (3 \pm 1) \cdot 10^{29} \exp(-E^{LD}/2 kT) \text{ m}^{-3} \quad (2.4.6)$$

$$\frac{1}{2} E^{LD} = 0,340 \pm 0,02 \text{ eV}.$$

L'énergie de formation d'une paire de défauts de valence est ainsi dans la glace pure de 0,68 eV.

b) Ions

La mobilité spécifique des ions, d'après les mesures de EIGEN confirmées par celles de STEINEMANN, peut être évaluée à $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$ à -10°C . C'est une valeur anormalement haute, qui, pour des raisons exposées plus bas, permet d'admettre que le transfert des protons se fait par effet

tunnel, et que leur mobilité est indépendante de la température. Ainsi, l'énergie d'activation de la conductivité au courant continu de la glace dotée de HF représente la moitié de l'énergie E_F^+ nécessaire à ioniser une molécule de HF :

$$E_F^+ = 2 \cdot (0,325 \pm 0,005) = 0,65 \pm 0,01 \text{ eV} . \quad (2.4.7)$$

De même celle de la glace pure représente la moitié de l'énergie E^+ nécessaire à produire une paire d'ions à partir de deux molécules d'eau :

$$E^\pm = 2 \cdot (0,61 \pm 0,05) = 1,2 \pm 0,1 \text{ eV} . \quad (2.4.8)$$

La concentration d'équilibre étant d'après EIGEN $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ à -10°C , on peut poser :

$$n_0^+ = n_0^- = 1,2 \cdot 10^{28} \exp(-0,6 \text{ eV}/kT) \text{ m}^{-3} . \quad (2.4.9)$$

D'autre part, comme on a d'après STEINEMANN pour la glace dotée de HF à -10°C

$$\sigma_F = \sigma_0 = 1,6 \cdot 10^{-15} \cdot (N_F)^{\frac{1}{2}} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (2.4.10)$$

on obtient pour la constante de dissociation de l'acide fluorhydrique

$$k_F = 1,6 \cdot 10^{29} \exp(-E_F^+/kT) \text{ m}^{-3} . \quad (2.4.11)$$

La différence entre les énergies $E_F^+/2 = 0,325 \text{ eV}$ et l'énergie d'activation de σ_0 pour la glace $\text{D}_2\text{O}(\text{DF})$ peut être attribuée à la mobilité des ions D_3O^+ , si on admet que ceux-ci nécessitent la même énergie de dissociation que les ions H_3O^+ .

2.5. Discussion du mécanisme de transfert

Si à partir de la formule classique pour la mobilité nous évaluons la probabilité de transfert en utilisant les valeurs trouvées par EIGEN, on obtient

$$p_0^+ = 10^{14} \text{ s}^{-1} . \quad (2.5.1)$$

Comme le facteur classique ν est généralement de cet ordre de grandeur, la hauteur du seuil de potentiel devrait être de l'ordre de kT , ce qui est au moins dix fois plus petit que les énergies calculées par LIPPINCOTT et SCHROEDER²³). D'autre part, même si la barrière de potentiel est si basse, elle permet a fortiori un passage du proton par effet tunnel, de sorte qu'il ne reste que la formule quantique pour interpréter la mobilité.

Nous avons vu au chapitre 1.6 qu'elle atteint une valeur limite aux basses températures, indépendante de la séparation des niveaux. D'après (1.6.2) on obtient

$$\mu_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs} . \quad (2.5.2)$$

C'est l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement et c'est ce qui soutient l'hypothèse suivante :

pour le transfert des ions, la séparation des deux niveaux ΔE_0 doit être égale au moins à kT (env. $2 \cdot 10^{-2}$ eV) de sorte que l'effet tunnel se produit complètement.

BAKER a calculé ΔE_0 et trouve une valeur s'exprimant approximativement par la formule

$$\log \Delta E_{0(\text{eV})} \cong 25,4 - 11,1 \, r_{(\text{\AA})} \quad (2.5.3)$$

ce qui nécessite une distance r de 2,5 Å environ, c'est-à-dire plus que la distance moyenne mesurée. Mais il faut remarquer que la formule ci-dessus n'est valable que pour des potentiels de Morse. Le potentiel réel des protons peut en différer passablement et provoquer une différence de 10% pour le coefficient de r . D'autre part, la liaison O — O effective, comme l'ont montré LIPPINCOTT et SCHROEDER, des oscillations longitudinales de basse fréquence (env. $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$) de sorte que pour les températures considérées plusieurs niveaux peuvent être excités et provoquer des variations de r atteignant en tout cas 10%.

Si on substitue à l'hydrogène du deutérium, les niveaux E_0 et E_1 sont abaissés d'un facteur voisin de l'unité ($\sqrt{2}$ pour un oscillateur harmonique). Par contre les énergies ΔE_0 et ΔE_1 sont, d'après les calculs de BAKER, inférieures de plusieurs puissances de dix. On a par exemple pour des potentiels de Morse

$$\log \Delta E_0(D)_{(\text{eV})} \cong 30,9 - 14,2 \, r_{(\text{\AA})} \quad (2.5.4)$$

ce qui donne pour $r = 2,5 \text{ \AA}$ $\Delta E_0(D) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ au lieu de $2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. Ainsi, alors que pour l'hydrogène l'énergie $\Delta E_0(H)$ est de l'ordre de kT dans le domaine de température considéré, et pas très éloigné de E_1 , l'énergie $\Delta E_0(D)$ du deutérium est par contre beaucoup plus petite, de sorte qu'on ne peut mesurer qu'un segment de la partie exponentielle de la courbe de la Figure 5. Il n'est pas certain que les 0,06 eV de différence puissent être identifiés avec $E_1 - E_0$, car le segment mesuré peut se trouver à une des deux extrémités du domaine III-IV où l'exponentielle est multipliée encore par une fonction de la température. Néanmoins, on peut affirmer que la valeur ci-dessus représente certainement une limite inférieure pour $E_1 - E_0$. On peut représenter les énergies par la Figure 12.

Pour les ions H_3O^+ (ou OH^-), les deux niveaux inférieurs sont assez proches du maximum médian du potentiel pour que leur espacement, qui mesure l'interaction, soit assez grand. Les niveaux supérieurs sont voisins ou au-dessus du seuil, et s'ils sont excités, ils assurent de toute façon le passage. Pour les ions D_3O^+ (ou OD^-) les deux niveaux inférieurs

sont plus éloignés du seuil, de sorte que leur espacement $\Delta E_0(D)$ est beaucoup plus petit que $\Delta E_0(H)$. Les niveaux supérieurs sont assez voisins du seuil pour assurer le passage par effet tunnel.

Les niveaux situés au-dessus du seuil de potentiel ne sont que très faiblement excités, puisque la température est limitée à 273° K. Leurs fonctions d'onde sont analogues à des fonctions d'oscillateurs harmoniques et comme ceux-ci ont une polarisabilité indépendante de la température, ils donnent lieu à une mobilité constante de l'ordre de μ_0 .

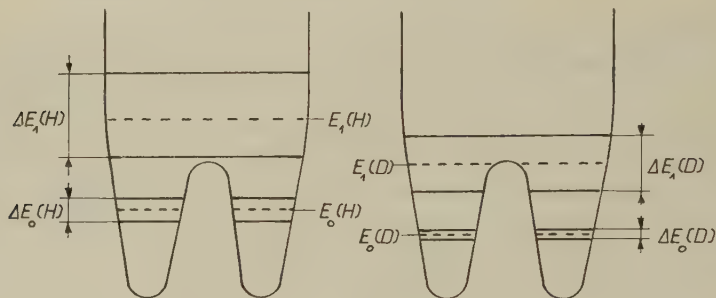


Fig. 12

Niveaux énergétiques du proton et du deuteron

Le transfert des défauts de valence L et D peut aussi s'interpréter par une considération semblable. Comme la mobilité est environ 1000 fois plus petite que μ_0 et qu'elle varie exponentiellement avec la température, on peut dire qu'on se trouve dans le domaine III-IV. L'énergie ΔE_0 doit être au moins 10^4 fois plus petite que E_1^L (ce qui donne 10^{-5} eV). Comme la séparation des niveaux est une fonction quasi exponentielle du produit de la largeur du seuil et de la racine de sa hauteur, et de la masse, il est possible que le seuil soit trop large pour permettre un effet tunnel, ou alors si le transfert a lieu par rotation de toute la molécule, que la masse soit trop grande. Si on veut atteindre la valeur maximale de la mobilité, on doit abaisser la température d'un facteur 10^4 , ce qui donne 0,03° K. Ainsi on ne peut s'attendre avec un cryostat à air ou même à hélium liquide, à observer une mobilité anormale des défauts de valence L et D .

2.6. Comparaison avec des résultats antérieurs

Les énergies des processus de déplacement et de production des défauts, telles qu'elles sont obtenues ci-dessus, diffèrent de celles citées par STEINEMANN¹⁶⁾ pour la raison suivante. Admettant que la constante diélectrique de la glace dotée de HF est causée par les ions positifs pour les concentrations moyennes (ce qui est exact), il interprète l'énergie

d'activation du temps de relaxation (0,23 eV) comme la somme de l'énergie pour la mobilité des H_3O^+ et la moitié de l'énergie de dissociation de l'acide. Mais ainsi que nous l'avons montré au chapitre 2.1.b, on n'a pas dans le domaine considéré un caractère majoritaire bien défini des H_3O^+ , de sorte que l'énergie d'activation de τ (ou de σ_∞) ne peut leur être attribuée univoquement. Pour des concentrations égales, mais à une température beaucoup plus basse, les valences vides deviennent nettement majoritaires (ce qui est confirmé par la proportionnalité entre σ_∞ et la concentration) et là il est donc justifié, pour les raisons données plus haut, d'identifier l'énergie d'activation à celle de leur mobilité.

D'autre part, la théorie ci-dessus permet d'attribuer l'énergie de 0,325 eV de la conductivité statique de la glace dotée de HF uniquement aux ions positifs, tandis que STEINEMANN y inclut encore l'énergie de la mobilité des L sans justification théorique.

Ces différences, auxquelles s'ajoute encore l'hypothèse de l'effet tunnel des protons pour le transfert des états ioniques, expliquent ainsi les résultats divergents des interprétations.

3. Procédés expérimentaux

3.1. Production des cristaux

L'eau utilisée pour la production des cristaux de glace est prise à la conduite de la ville, additionnée de permanganate de potassium pour en détruire les restes organiques, puis distillée dans un appareil de verre. Ensuite elle est stockée dans une bouteille de polyéthylène reliée à l'air extérieur par un filtre de potasse caustique qui élimine l'oxyde de carbone. Elle est ensuite aspirée, selon les besoins, à travers une colonne de polyéthylène contenant environ 200 cm³ d'échangeur d'ions mixte, puis à travers une cellule (polyéthylène avec électrodes de platine) pour le contrôle de la conductivité, d'où elle passe dans le moule qui est évacué par une trompe à eau. L'échangeur d'ions comprend du Dowex 2 et du Dowex 50 mélangés. Pour le régénérer, on sépare les deux sortes dans une solution concentrée de sel (le Dowex 50 est plus léger que le Dowex 2) et on peut réactiver chaque composante séparément. L'eau ainsi purifiée a une conductivité à 20°C inférieure à $2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

Le moule où croît le cristal se compose d'un tube de polyéthylène ($\varnothing 25 \text{ mm}$, $L = 10\text{--}20 \text{ cm}$) à paroi mince (0,2 mm), tel qu'on en trouve dans le commerce pour l'emballage (Fig. 13, 1). Il est fermé en haut par un bouchon de polyéthylène serré par une bride de laiton, et en bas par un bouchon de plexiglas évidé(2) qui s'amenuise pour former un capillaire de 1 mm de diamètre et de 20 mm de long; celui-ci est terminé par une cavité(3) fermée par un bouchon de plexiglas également. Comme le cristal

croît de bas en haut, il se produit dans le capillaire un monocristal (d'orientation désirée en mettant un germe dans la cavité) qui remplit ensuite tout le tube de polyéthylène, et qui est facilement reconnaissable si on l'observe entre deux filtres polarisants.

Le *cryostat* où sont produits les cristaux comprend un récipient(5) isolé thermiquement contenant une réserve de froid sous forme de quelques kilos de CO_2 solide, et un cylindre d'aluminium(4) avec un bain d'alcool

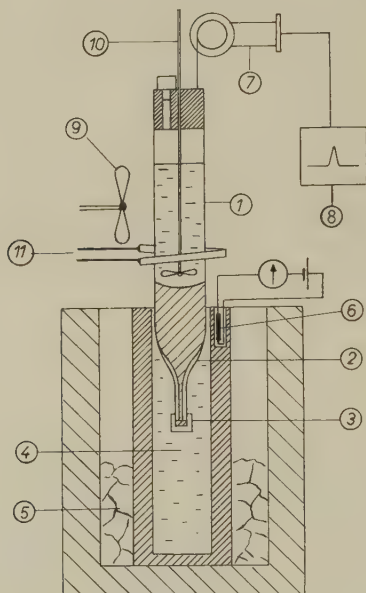


Fig. 13

Cryostat pour la production de monocristaux

éthylque. Sa température est contrôlée par une résistance NTC(6). Le moule est suspendu à un treuil à relais électrique(7), recevant les impulsions d'un générateur(8), qui le descend dans le bain d'alcool à une vitesse réglable entre 400 et $\frac{1}{100}$ micron/sec. L'interphase atteignant rapidement une position d'équilibre, on peut ainsi prescrire la vitesse de croissance. Le gradient de température peut être également changé en chauffant l'eau par le rayonnement d'une spire de kanthal(11): le courant de chaleur transmis au cryostat est alors plus grand d'où un plus fort gradient de température, au voisinage de l'interphase. L'effet peut être encore augmenté en créant une forte turbulence au moyen de l'agitateur(10) composé d'une hélice de laiton enrobée de PVC-dur et d'un axe de nylon flexible de 0,8 mm \varnothing . En mélangeant dans le réservoir de froid(5) de l'alcool éthylique à l'oxyde de carbone, la température du bain(4) est

voisine de -60°C au bord supérieur du récipient, donnant un gradient de l'ordre de $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Dans certains cas, par exemple pour l'inclusion d'une forte quantité d'impuretés, il est nécessaire d'avoir un gradient plus petit, et il suffit d'ajouter aux blocs de CO_2 du tétrachloréthylène pour que la température du bain soit voisine de -20°C .

Pour produire des *cristaux très purs*, nous les laissons croître normalement jusqu'à ce qu'ils commencent à remplir le tube de polyéthylène; là on adjoint à l'eau un mélange actif d'échangeur d'ions pulvérisé. Il peut être maintenu en suspension par brassage, et élimine ainsi les impuretés qui viennent contaminer l'eau. Si la vitesse de croissance est assez petite, le brassage devient superflu, le mouvement brownien des grains de Dowex déposés à la surface de la glace suffisant à les empêcher d'être pris dans celle-ci. Ce procédé a de plus l'avantage de purifier l'eau justement là où elle se solidifie et de fixer les ions rejetés par la glace. Les cristaux obtenus ainsi ont une conductivité au courant continu égale à celle citée par d'autres auteurs ($< 10^{-7} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ à -10°).

En choisissant une vitesse de croissance et un gradient de température adéquats, on peut *doter* la glace d'acide fluorhydrique, jusqu'à une concentration d'environ 10^{25}m^{-3} . En général, une vitesse voisine de 1 micron/sec semble convenir, avec un gradient de température d'autant plus faible que la concentration est haute. Pour obtenir plusieurs valeurs de celle-ci en une fois, on peut multiplier de temps en temps (au cours de la croissance) la concentration de l'eau-mère par un facteur 2 ou 3 et ainsi on obtient le long du cristal une répartition exponentielle de la concentration²⁴). Pour déterminer celle-ci, il faut fondre le cristal, et mesurer la résistance de la solution dans une cellule étalonnée à 0°C (l'erreur est inférieure à 5%). En général, la concentration des cristaux est plus petite (jusqu'à un facteur 100) que celle de l'eau-mère. Lorsque celle-ci devient trop élevée, le cristal est trouble et impropre à la mesure. Parfois des cristaux clairs à concentration élevée se troublent après une période de stockage de quelques jours à -10°C , indiquant une agglomération des impuretés en petites bulles microscopiques.

Les *échantillons mesurés* sont des disques (diamètre 25 mm épaisseur 3–10 mm) découpés directement dans les moules à -15°C avec une petite scie circulaire d'acier nickelé. Les faces sont ensuite polies à sec avec du papier filtre et les dimensions mesurées avec un pied à coulisse. On peut estimer l'erreur du facteur géométrique (section/épaisseur) inférieure à 10%.

Diverses sortes d'*électrodes* ont été utilisées. Des feuilles d'or et de platine (épaisseur 0,05 mm) donnent d'assez bons résultats à haute fréquence et haute température, mais n'assurent aucune reproductibilité au courant continu, celui-ci diminuant plus ou moins rapidement avec le

temps. Pour éviter une contamination superficielle et obtenir un contact étroit entre le métal et la glace, nous avons appliqué des électrodes en or par évaporation sous vide élevé. Le cristal est enfermé dans un bloc de laiton refroidi par de l'air liquide, dans une enceinte évacuée. Pour éviter les pertes par rayonnement et également pour piéger les impuretés gazeuses résiduelles, le bloc de laiton est entouré par un réservoir d'air liquide. Au moment de l'évaporation, on peut découvrir la face inférieure du cristal depuis l'extérieur de l'enceinte en tournant un clapet, dont l'axe passe par un joint de Wilson. On peut observer le creuset à travers une vitre et contrôler par transparence l'épaisseur de la couche d'or évaporée. Ces électrodes permettent des mesures satisfaisantes au courant continu, mais leur obtention est longue et délicate, de sorte qu'elles furent réservées aux cristaux très purs. Une troisième méthode consiste à évaporer l'or (à température ambiante) sur une feuille de filtre en chlorure de polyvinyle (marque Porvic) où on découpe des électrodes circulaires. Celles-ci sont ensuite humectées et appliquées sur les faces des cristaux. On a ainsi un bon contact entre le métal et la glace, et les différences de dilatation lors des variations de la température ne l'altèrent pas du tout. Pour mesurer des cristaux impurs au courant continu, on imprègne le filtre d'acide fluorhydrique dilué, et on obtient un contact complètement ohmique jusqu'aux basses températures (électrodes «sandwich»). On peut également fabriquer facilement des électrodes avec anneau de garde en collant sur le filtre avant l'évaporation des masques circulaires, qui sont ensuite détachés.

3.2. Mesure de la conductivité à très haute fréquence et au courant continu

La conductivité à haute fréquence des échantillons est mesurée avec un pont (Fig. 14). La capacité C_x du cristal est compensée par un condensateur variable non étalonné C_1 et la conductance G_x est environ proportionnelle à la variation de la capacité $C_3 + C_3^*$. Celle-ci comprend un condensateur variable C_3 portant une échelle divisée de 0 à 100. Lorsque le cristal n'est pas connecté, on peut placer l'index de C_3 sur 0 et équilibrer avec C_3^* . Comme on doit mesurer de petites conductances ($\leq 10^{-6} \Omega^{-1}$) à haute fréquence (100 kcs) il faut que les capacités soient faibles. Par une disposition judicieuse des éléments on a pu les maintenir voisines de 10 pF. Le pont est alimenté par un générateur RC Philips (20 cs à 250 kcs, 10 V, 1 k Ω). Le transformateur T_2 comprend un noyau de ferrite et deux enroulements coaxiaux, mais séparés de quelques cm afin d'en diminuer la capacité. Le transformateur T_1 sert d'adaptateur d'impédance. La bande de fréquence va de 5 à 265 kcs en trois domaines, correspondant à trois assortiments des conductances fixes G montés sur des fiches à trois broches. L'indicateur est un amplificateur avec œil

magique. Le pont a été directement étalonné à diverses fréquences en connectant à la place du cristal des résistances connues. La précision absolue des mesures est de 2%.

La capacité répartie le long d'une résistance fausse la valeur mesurée de celle-ci lorsque la fréquence croît. Si cette dernière est suffisamment haute, on mesure une conductance proportionnelle à la racine carrée de la fréquence. Cet effet, ainsi que la dispersion de Debye pour la conductivité, obligent à mesurer σ_∞ à plusieurs fréquences pour être sûr qu'on se trouve sur le plateau correspondant à la vraie valeur et c'est pour cette raison que la bande descend jusqu'à 5 kcs.

A 200 kcs, la conductance mesurable maximale est de $6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, et à 10 kcs de $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, avec une sensibilité de $5 \cdot 10^{-3}$.

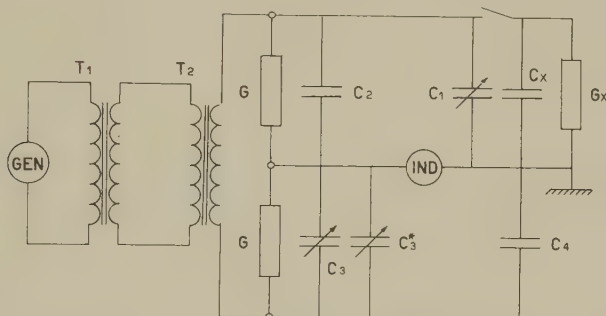


Fig. 14

Pont pour la mesure de la conductivité à haute fréquence

Pour réduire au minimum la capacité des connexions du cristal, le cryostat de mesure est monté directement sur le châssis du pont qui a ses bornes de sortie sur la plaque supérieure. L'enceinte où les cristaux sont mesurés est isolée thermiquement par des parois d'écume de plastique de 5 cm. L'air est brassé par une hélice et refroidi par un apport d'air liquide en réserve dans un vase de Dewar. Celui-ci, fermé hermétiquement, comprend une vanne à réglage manuel qui laisse s'échapper l'air s'évaporant à la suite des pertes du Dewar, et un chauffage immergé. Lorsque la température de l'enceinte monte, un couple thermoélectrique (par l'intermédiaire d'un compensateur, d'un galvanomètre et d'une cellule photoélectrique) enclanche le chauffage. Le gaz dégagé donne une surpression qui chasse de l'air liquide dans l'enceinte et la refroidit. La température est ainsi stabilisée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Les cristaux sont montés sur un tambour de plexiglas qu'on peut tourner depuis l'extérieur; ainsi on a la possibilité de mesurer six cristaux à la fois pour chaque température sans avoir besoin d'ouvrir le cryostat. Pour des mesures au-dessus de -50°C , on peut remplacer une des parois latérales par un échangeur de

chaleur en contact avec un réservoir de CO_2 solide, où une hélice assure le passage de l'air. Le couple thermoélectrique actionne alors soit l'hélice soit un chauffage placé dans l'enceinte.

La conductivité au courant continu est déterminée directement en appliquant une tension de l'ordre de 100 V au cristal et en mesurant le courant avec un électromètre Keithley muni d'un shunt décadique de précision. On peut ainsi mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A avec une précision de 5%.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur P. SCHERRER du soutien efficace qu'il a accordé à ces recherches et de l'intérêt qu'il a toujours manifesté. Notre gratitude va également à Messieurs les Drs. H. GRÄNICHÉ et A. STEINEMANN pour les discussions fructueuses des problèmes théoriques et leur assistance pour les questions d'ordre expérimental.

Bibliographie

- ¹⁾ W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. [A], 125, 670 (1925).
- ²⁾ P. G. OWSTON, J. Chimie physique 50, 13 (1953).
- ³⁾ P. G. OWSTON, Advances in Physics, Vol. 7, Nr. 26, 171 (1958).
- ⁴⁾ J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. 1, 515 (1933).
- ⁵⁾ H. GRÄNICHÉ, Z. f. Krist. 110, 432 (1958).
- ⁶⁾ E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON et C. G. SHULL, Phys. Rev. 75, 1348 (1949).
- ⁷⁾ S. W. PETERSON et H. A. LEVY, Acta Cryst. 10, 70 (1957).
- ⁸⁾ N. BJERRUM, K. Danske Vid. Selsk. mat. fys. medd. 27, 56 (1951).
- ⁹⁾ J. C. DECROLY, H. GRÄNICHÉ et C. JACCARD, Helv. Phys. Acta 30, 465 (1957).
- ¹⁰⁾ A. N. BAKER, J. Chem. Phys. 22, 1625 (1954), 25, 381 (1956).
- ¹¹⁾ R. P. AUTY et R. H. COLE, J. Chem. Phys. 20, 1309 (1952).
- ¹²⁾ F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta 26, 17 (1953).
- ¹³⁾ H. GRÄNICHÉ, P. SCHERRER et A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 27, 217 (1954).
- ¹⁴⁾ H. GRÄNICHÉ, C. JACCARD, P. SCHERRER et A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 28, 300 (1955).
- ¹⁵⁾ H. GRÄNICHÉ, C. JACCARD, P. SCHERRER et A. STEINEMANN, Disc. Faraday Soc. 23, 50 (1957).
- ¹⁶⁾ A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 30, 553 et 581 (1957).
- ¹⁷⁾ J. H. L. JOHNSTONE, Proc. Trans. Nova Scotia Inst. 13, 126 (1912).
- ¹⁸⁾ R. S. BRADLEY, Trans. Faraday Soc. 53, 687 (1957).
- ¹⁹⁾ M. EIGEN et L. DE MAEYER, Z. f. Elektrochemie 60, 1037 (1956).
- ²⁰⁾ G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. 16, 217 (1933).
- ²¹⁾ J. R. MACDONALD, J. Chem. Phys. 23, 2308 (1955).
- ²²⁾ G. OPLATKA, Helv. Phys. Acta 6, 198 (1933).
- ²³⁾ E. R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER, J. Chem. Phys. 23, 1099 (1955).
- ²⁴⁾ J. C. DECROLY et C. JACCARD, Helv. Phys. Acta 30, 467 (1957).

Eine besondere Thermoluminiszenz-Erscheinung

von N. Grögler und H. Stauffer

Physikalisches Institut der Universität Bern

(9. II. 1959)

Abstract. A strange thermoluminescence phenomenon has been observed by measuring the glow-curves of Dickit samples with the flash-heating method. During the first heating no light emission has been observed. But during the cooling process, which lasts about 1 min., a glow-curve appeared, which had one maximum at a temperature of about 40°C. If the sample is heated a second time, a glow-curve may be observed with a maximum at about 200°C. Every repetition of the heating and cooling process shows the same effects, without excitation of the luminescence centres by electromagnetic or corpuscular radiation. Therefore these thermoluminescence-effects are due to thermal excitation.

Some preliminary experimental results are described. No explanation of the observed phenomenon is given.

I. Einleitung

Bedingt durch die mineralogisch-geologischen Anwendungsmöglichkeiten der Thermoluminiszenz sind in den letzten Jahren sehr viele natürlich vorkommende Mineralien untersucht worden. Dabei wurden die Grundlagen zu diesen Messungen gegeben durch die festkörperphysikalischen Untersuchungen des Leuchtmechanismus an einigen wenigen einfachen Phosphoren wie ZnS, CaF₂, Alkalihalogeniden und ähnlichen¹⁻⁴).

Nach den heute geltenden Modellen über die verschiedenen Leuchtmechanismen handelt es sich bei der Thermoluminiszenz um Elektronen, welche durch thermische Anregung aus Haftstellen ins Leitfähigkeitsband gehoben werden und anschliessend unter Aussendung von Lichtquanten mit den Leuchtzentren rekombinieren. Durch Bestrahlung mit Licht, UV, Gammastrahlung oder Korpuskularstrahlung lassen sich die Leuchtzentren erneut anregen, und die ins Leitfähigkeitsband gelangenden Elektronen können erneut getrappt werden.

Beim Studium der Thermoluminiszenz von Tonmineralien haben wir an einer Substanz einen Effekt festgestellt, der sich durch die heute bekannten Leuchtmechanismen nicht ohne weiteres erklären lässt.

Bei der untersuchten Substanz handelt es sich um Dickit, ein Mineral aus der Kaolinitgruppe. Es besitzt ebenso wie Kaolinit und Nakrit die Formel $\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Diese Verbindungen gehören zu einen charak-

teristischen Schichttyp. Es sind Einfachschichtstrukturen, die sich dadurch voneinander unterscheiden, dass die Schichtfolge im Kaolinit nur eine, im Dickit zwei und im Nakrit vier Schichten umfasst⁵⁾.

Die untersuchten Dickitproben sind Clay Mineral Standards des American Petroleum Institutes und stammen:

Dickit Nr. 14 von Ouray, Colorado

Dickit Nr. 15 von San Juanito, Chihuahua, Mexiko

Dickit Nr. 16 von St. George, Utah.

Da es sich um Standards handelt, sind diese Proben sowohl mineralogisch als auch physikalisch und chemisch genau untersucht worden⁶⁾. Es sind keine grösseren Gitterumwandlungen zwischen 0 und 500°C bekannt⁷⁾.

Die Thermoluminiszenz-Messungen wurden mit einer Schnell-Aufheiz-Apparatur grosser Empfindlichkeit, die in früheren Arbeiten beschrieben ist, durchgeführt^{8) 9)}.

II. Beschreibung des Effektes

Die beim ersten Aufheizen zu erwartende natürliche Thermoluminiszenz, welche durch den Gehalt an radioaktiven Spuren über die geologische Zeit aufgebaut worden ist, liegt an der Grenze der Nachweisempfindlichkeit unserer Apparatur und muss somit extrem schwach sein. Folgende Erscheinungen wurden an allen Proben beobachtet:

1. Es gibt eine «Abkühl-Leuchtkurve».

Nach dem ersten Aufheizen der natürlichen Proben wurde die Heizung bei ca. 450°C ausgeschaltet. Die Probe kühlt sich erfahrungsgemäss in ca. 1 Min. bis auf Zimmertemperatur ab. Während dieses Abkühlens, welches

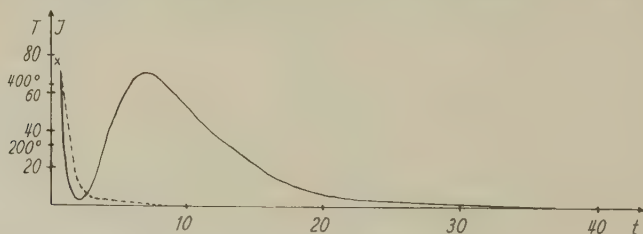


Fig. 1

Abkühl-Leuchtkurve.

— Lichtintensität als Funktion der Zeit.

- - - Temperatur als Funktion der Zeit.

x Ausschaltung der Heizung. Die hier vorhandene Lichtintensität ist noch thermische Rotglut.

immer noch im lichtdichten Gehäuse geschah, wurde eine Lichtemission beobachtet, welche rasch zunimmt, ein relativ intensives Maximum überschreitet und langsam unter die Nachweisgrenze sinkt (Fig. 1).

2. Während und nach dem Abkühlen findet ein Auffüllen von Haftstellen einer bestimmten Art statt.

Heizt man die Proben nach dem Erscheinen der Abkühl-Leuchtkurven erneut auf, so entsteht eine «Glow-Kurve» mit einem Maximum bei ca.

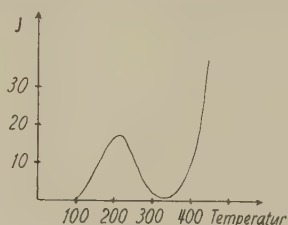


Fig. 2

Glow-Kurve bei der zweiten und bei allen weiteren Aufheizungen.
Lichtintensität als Funktion der Temperatur.

220°C, dessen Intensität ca. 30% der Intensität des «Abkühl-Maximums» beträgt (Fig. 2).

3. Die Abkühl-Leuchtkurven erscheinen nach jedem Aufheizen mit derselben Intensität und Form wie beim ersten Mal.

4. Nach jedem Abkühlen bleibt dieselbe Zahl angeregter Traps übrig, wobei es sich immer um dieselbe Trap-Art handelt. Die bei erneutem Aufheizen entstehenden «Glow-Kurven» sind in Form und Fläche immer gleich.

5. Diese Prozesse (Fig. 3) wurden über zwanzig Mal wiederholt, ohne dass die Effekte dabei verkleinert worden wären. Die Abstände zwischen

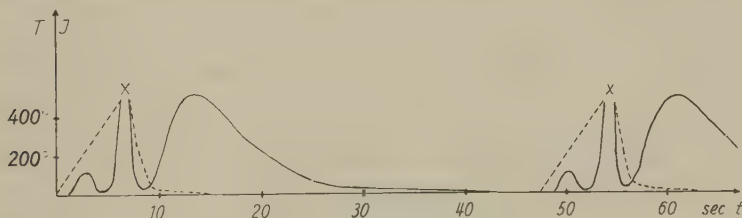


Fig. 3

Aufheiz- und Abkühl-Perioden.

—— Lichtintensität als Funktion der Zeit.

----- Temperaturverlauf.

x Ausschaltung der Heizung. Die Lichtintensität an dieser Stelle ist durch thermische Rotglut bedingt.

den einzelnen Wiederholungen variierten von einigen Min. bis zu einigen Wochen. Kurz zusammengefasst lässt sich folgendes sagen:

Ein einmal auf 450°C erhitzter Dickit emittiert beim Abkühlen sichtbares Licht. Ebenfalls beim darauffolgenden Erhitzen wird Licht emittiert, mit einem Emissionsmaximum bei ca. 200°C. Jedes weitere Ab-

kühlen und Erhitzen ergibt diese Erscheinungen. Sie sind streng reproduzierbar. Eine Anregung durch Licht, UV, Gamma- oder Korpuskularstrahlung findet bei diesem Prozess nicht statt.

III. Vorläufige experimentelle Ergebnisse

Die in diesem Abschnitt genannten Experimente haben nur qualitativen und orientierenden Charakter.

a) *Abkühl-Leuchtkurven*

Die Intensität des Abkühl-Maximums und die beim Abkühlen total emittierte Lichtsumme wachsen mit steigender Anfangs- bzw. Maximaltemperatur. Diese Untersuchung erstreckte sich über einen Temperaturbereich von ca. 120–550°C. Die Lage des Abkühl-Maximums wird dabei nicht wesentlich verschoben.

Damit das Abkühl-Leuchten überhaupt eintritt, muss die natürliche Probe eine Mindesttemperatur von 120°C erreicht haben. Bei tieferer Anfangstemperatur kann ein Abkühl-Leuchten – wenn überhaupt vorhanden – mit unserer Apparatur nicht nachgewiesen werden.

b) *Auffüllung von Haftstellen während und nach dem Abkühlen*

Die beim erneuten Aufheizen emittierte Lichtsumme sowie das Maximum der entstehenden «Glow-Kurve» sind abhängig von der Zeit der Lagerung bei Zimmertemperatur. Sie streben mit zunehmender Lagerungszeit einer Sättigung zu, welche nach ca. 1 Std. erreicht ist.

Auch für das Auftreten dieses Effektes ist eine Minimaltemperatur notwendig, welche das natürliche Material erreicht haben muss. Diese beträgt ebenfalls 120°C.

c) *Künstliche Bestrahlungen*

Künstliche Bestrahlung der natürlichen Probe mit einer $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$ -Quelle hat ergeben, dass eine breite Trap-Verteilung bereits im unbehandelten Material vorhanden ist.

Dieselbe Bestrahlung am einmal aufgeheizten Material, das also durch den unter b) erwähnten Effekt bereits eine Anzahl aufgefüllter Traps einer bestimmten Sorte aufweist, ergibt, dass das ursprünglich vorhandene breite Trapspektrum auch nach dem Erhitzen und Abkühlen noch vorhanden ist.

Ob es sich bei den während des Abkühlens aufgefüllten Traps, um durch Erhitzung neu geschaffene Haftstellen handelt, oder ob es sich um die gleichen, auch durch Bestrahlung anregbaren Traps handelt, konnte nicht festgestellt werden.

d) *Temper-Versuche*

Bekanntlich lässt sich eine «Glow-Kurve», die auf einem breiten Trap-Spektrum beruht, durch Lagerung bei erhöhter Temperatur systematisch von den tiefen Temperaturen her abbauen, indem Traps mit kleiner

Energiedifferenz zum Leitfähigkeitsband bei tiefen Temperaturen schon entleert werden, während solche mit grosser Energiedifferenz erst bei erhöhter Temperatur ausleuchten.

Es wurde nun versucht, durch Lagerung bei erhöhten Temperaturen die beim Abkühlen aufgefüllten Traps zu entleeren. Dies ist nicht gelungen. Sowohl Temperung bei 200°C als auch bei 400°C während 24 Std. veränderte den Effekt nicht. Hingegen lässt sich die durch Bestrahlung angeregte Thermoluminiszenz auf normale Art tempern.

Diese Versuche zeigen, dass es sich bei den beim Abkühlen aufgefüllten Traps um Haftstellen ganz bestimmter Art handelt.

Temperung bei ca. 800°C brachte den Effekt bereits nach einer Std. zum Verschwinden. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Gitter eine Schädigung durch Abgabe des OH-Wassers erfährt, was sich durch einen endothermen «peak» in der DTA-Kurve bei ca. 700°C äussert.

e) Weitere Experimente

Eine Probe wurde in einem schwach alkalisch gemachten destillierten Wasser aufgeschlemmt, und einige Tage stengelassen. Nach Filtration und Trocknung bei 100°C wurde eine starke Verminderung der Effekte festgestellt.

Ebenso durch Pressen mit Drucken von einigen Tonnen pro cm^2 konnten die Effekte verkleinert werden.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Trotz der grossen Zahl der experimentellen Einzelergebnisse ist es vorläufig noch nicht möglich, eine befriedigende und vollständige Erklärung des in diesem Falle vorliegenden Leuchtmechanismus zu geben. Die experimentellen Untersuchungen werden weitergeführt.

Immerhin steht fest, dass die jeweilige Anregung der verantwortlichen Leuchtzentren thermisch geschehen muss, da weder elektromagnetische noch korpuskulare Strahlungen vorhanden waren. Es handelt sich somit um eine Umwandlung von zugeführter Wärme-Energie in Licht.

Die Farbe des emittierten Lichtes wurde durch Farbfilter abgeschätzt und liegt im Wellenlängenbereich von ca. $3500\text{--}5500\text{ \AA}$. Die angeregten Niveaus liegen somit $2\text{--}3,5\text{ eV}$ über dem Grundzustand.

Die Möglichkeit des Erscheinens einer Lichtemission beim Abkühlen von Phosphoren wurde bereits von ADIROWITSCH¹⁰⁾ erwähnt, und durch folgendes Modell erklärt:

Wenn die direkte Rekombination der Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband mit dem Grundzustand der Leuchtzentren verboten ist, das heisst, wenn die Rekombination in den angeregten Zustand und von dort erst unter Emission eines Lichtquants in den Grundzustand des Leucht-

zentrums führt, wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur sinken. Denn die Elektronen haben mit steigender Temperatur eine wachsende Wahrscheinlichkeit für den thermischen Übergang aus dem angeregten Zentrum ins Leitfähigkeitsband, von wo eine direkte Rekombination mit dem Grundzustand verboten ist. ADIROWITSCH spricht in diesem Zusammenhang von einer «thermal barrier». Dadurch ist es möglich, dass mit zunehmender Temperatur die Rekombinationsrate rasch sinkt, während die Zahl der freien Elektronen im Leitfähigkeitsband steigt. Das ermöglicht mit sinkender Temperatur eine Lichtemission. ADIROWITSCH nennt diesen Effekt «cold-glow».

Er hat diesen Effekt an einem Beispiel gefunden. HOOGENSTRAATEN jedoch hat nach Wiederholung des Experimentes von ADIROWITSCH diese Abkühl-Emission einer durch Spannungen während des Abkühlens verursachten Tribolumineszenz zugeschrieben (siehe ³).

Der von uns beobachtete Effekt wird allerdings durch dieses Modell nicht vollständig erklärt. Es müsste noch das Vorhandensein von Traps, die tiefer unter dem Leitfähigkeitsband liegen als die angeregten Zustände der Leuchtzentren, angenommen werden. Dies würde das Vorhandensein von angeregten Traps nach dem Abkühlen erklären. Allerdings taucht hier dann die Frage auf, warum nur gerade eine Trapsorte angeregt wird. Zudem handelt es sich, wie bereits erwähnt, bei den während des Abkühlens angeregten Traps um solche ganz bestimmter Art.

Die am Dickit beobachteten Effekte, insbesondere der Mechanismus der thermischen Anregung der Leuchtzentren und die Natur der während des Abkühlens angeregten Haftstellen, können erst nach weiteren experimentellen Untersuchungen geklärt werden.

Herrn Professor F. G. HOUTERMANS und Herrn Dr. W. LINDT danken wir für wertvolle Diskussionen. Für die Überlassung von Materialproben sind wir Herrn Professor E. NIGGLI und Herrn Dr. T. REMENYIK zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- ¹) G. F. J. GARLICK, *Luminescent Materials*. Oxford 1949.
- ²) N. F. MOTT und R. W. GURNEY, *Electronic Process in Ionic Crystals*. Oxford 1950.
- ³) F. A. KRÖGER, *Inorganic Crystal Phosphors*, *Ergeb. d. exakt. Naturwiss.* 29, 61 ff., 1956.
- ⁴) M. SCHÖN, *Techn. Wiss. Abhdg. d. Osram-Ges.* 7, im Druck.
- ⁵) H. STRUNZ, *Mineralogische Tabellen*, Leipzig 1957.
- ⁶) Preliminary Report, *Reference Clay Minerals*, Columbia Univ. 1950.
- ⁷) F. MACHATSCHKI, *Spezielle Mineralogie*, Wien 1953.
- ⁸) H. STAUFFER, *Lizentiatsarbeit*, Bern 1957.
- ⁹) F. G. HOUTERMANS, E. JÄGER, M. SCHÖN und H. STAUFFER, *Ann. d. Phys.* 20, 283 ff., 1957.
- ¹⁰) E. I. ADIROWITSCH, *The phenomenon of cold glow in crystal phosphors*. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 57, 133, 1947; E. I. ADIROWITSCH, *Abh. Sowj. Phys.* 7, 83, 1951 (siehe hierzu auch ³).

Analyticity of Wightman functions at completely space-like points

D. Ruelle

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich*)

(14. II. 59)

Introduction

The Wightman function¹⁾

$$\mathfrak{B}(z_0, z_1, \dots, z_n) \equiv W(\xi_1, \dots, \xi_n) \text{ with } \begin{aligned} \xi_k &= z_k - z_{k-1} \\ z_k &= x_k + i y_k \end{aligned} \quad \xi_k = \xi_k + i \eta_k \quad (1)$$

is defined by analytic continuation of $\langle A(x_0)A(x_1)\dots A(x_n) \rangle_0$ where A is a scalar field operator.

It is known to be analytic in UPR_n' , i.e. in the union of the extended tubes after permutation of the variables. The real points in R_n' are the J points²⁾ defined by the condition

$$(\sum_i \lambda_i \xi_i)^2 < 0 \quad \text{for} \quad \sum_i \lambda_i = 1, \lambda_i \geq 0 \quad (2)$$

We define the S points as the real points such that

$$1. \quad (x_i - x_k)^2 < 0 \quad \text{for} \quad i \neq k \quad (3)$$

2. For no permutation

$$(i_0, \dots, i_n) \text{ of } (0, \dots, n) \text{ is } (x_{i_1} - x_{i_0}, \dots, x_{i_n} - x_{i_{n-1}})$$

a J point (otherwise stated: $(\xi_1, \dots, \xi_n) \notin UPR_n'$).

For $n = 2$, S points do not exist, which means that a completely space-like point (3) is a permuted J point.

*) Permanent address: Université Libre de Bruxelles, Service de Physique théorique, Bruxelles, Belgium.

For $n = 3$, the following is a S point:

$$x_0 = (1 - \varepsilon, 1, 1, 0), x_1 = (1 - \varepsilon, -1, -1, 0), x_2 = (\varepsilon - 1, 1, -1, 0), \\ x_3 = (\varepsilon - 1, -1, 1, 0)$$

where ε is a small positive number**).

The purpose of this note is to prove the following

Theorem ***)

The real completely space-like points are contained in the envelope of holomorphy of UPR_n' .

In fact, the analyticity at completely space-like points follows from local commutativity expressed as a condition on the boundary values of \mathfrak{B}^3). It also follows from the existence of boundary values only⁴). It is however interesting, in the frame of the Wightman Programme, that this existence already follows from the assumed analyticity of \mathfrak{B} in UPR_n' .

Proof

ξ_k is chosen of the following form

1. (ξ_k) belongs to a completely space-like point.
2. (η_k) is along the time axis: $\eta_k = (t_k, \vec{0})$.

Thus, we consider W as a function of $3n$ real (space) variables and of n complex (time) variables.

Let (t_k) have any fixed value, then (y_k) is determined up to a common additive constant. We order (y_k) in (y_{i_k}) according to increasing time coordinates. We have thus

$$W(\xi_1, \dots, \xi_n) = \mathfrak{B}(z_0, z_1, \dots, z_n) = \mathfrak{B}(z_{i_0}, z_{i_1}, \dots, z_{i_n}) = W(\xi_1', \dots, \xi_n')$$

with $t_i' \geq 0$. If for all i , $t_i' > 0$, then, W is analytic in (ξ_i) .

If, for exactly m coordinates $t_i', t_i' = 0$, we say that W has an m -singularity at (ξ_i) . In the space (t_i) , the singularities appear thus on a finite number of linear subspaces, m -singularities being located on subspaces with dimension $n-m$. From this it follows that an m -singularity is never limiting point of m' -singularities for $m' > m$. We now use induction to remove the m -singularities for increasing m . When $m = 1$, there is no singularity because the ξ' corresponding to $t' = 0$

**) This result is due to O. STEINMANN. I thank him for his permission to quote it.

***) This theorem was proved originally by DYSON, but remained unpublished (F. J. DYSON, private communication).

is space-like and ζ' can therefore be sent into the imaginary upper half cone by an infinitesimal complex Lorentz transformation²⁾. For $m > 1$, let t_1'', \dots, t_m'' be the vanishing arguments in (t_i'') , then, W is analytic if (t_i') is held fixed except for t_1'' , and t_2'' which vary over some independent neighbourhoods of their original positions and

$$t_1'' \text{ and } t_2'' \text{ are not both zero} \quad (4)$$

We call x and y respectively the complex variables from which t_1'' and t_2'' originate. Applying then the Kantensatz⁵⁾ to the intersection of the analytic hypersurfaces:

$$\operatorname{Im} x = 0, \quad \operatorname{Im} y = 0$$

we see that there are no singularities on this intersection. This completes the proof of the theorem.

We finally remark that it simply follows from the proof that $\mathfrak{W}(z_0, z_1, \dots, z_n)$ is analytic when the vectors z_i have real space components and purely imaginary time components except when two of them coincide⁶⁾.

Acknowledgements

I wish to thank Prof. R. JOST for the suggestion of this problem and helpful discussions. I am grateful to Prof. A. S. WIGHTMAN for a clarifying remark. Finally, I am greatly indebted to Prof. W. PAULI for his kind hospitality at the Physics Institute of the Federal Institute of Technology.

References

- 1) A. S. WIGHTMAN, Phys. Rev. *70*, 860 (1956). — D. HALL and A. WIGHTMAN, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. *31*, No. 5 (1957).
- 2) R. JOST, Helv. Phys. Acta *30*, 409 (1957).
- 3) F. J. DYSON, Phys. Rev. *110*, 579 (1958).
- 4) R. JOST, private communication.
- 5) H. BEHNKE & P. THULLEN, Ergebn. d. Math. *3*, Nr. 3, Berlin (1934), S. 52, Satz 20.
- 6) Cf. J. SCHWINGER, Annual International Conference on High Energy Physics at CERN (1958), p. 134.

Critical Fields of Superconductive Hollow Cylinders in Transverse Magnetic Fields

by **B. Serin** and **E. A. Lynton**

Department of Physics, Rutgers University, New Brunswick, N. J.

and

J. Gittleman, R.C.A. Laboratories, Princeton, N. J.

(9. III. 1959)

Recently, JAGGI, MÜLLER, and SOMMERHALDER¹⁾ have criticized our interpretation of some experiments we performed several years ago²⁾ on the magnetic properties of hollow superconductive cylinders. In these experiments a long hollow cylinder with plane ends was cooled below the transition temperature, T_c , in zero field. A magnetic field transverse to the cylinder axis was then applied, and we observed that the field value at which such cylinders pass into the intermediate state depends on the wall thickness. In particular when the wall is sufficiently thin, the transition occurs at fields less than $H_c/2$, where H_c is the critical field value. JAGGI, MÜLLER, and SOMMERHALDER have essentially verified these observations in their measurements on a cylinder having plane ends.

We suggested that some insight into these observations might be obtained by calculating the free energy of a hollow superconductive cylinder under the conditions which prevailed in the experiment (i.e. one cooled below T_c before the field is applied), and comparing this free energy with that of the normal phase. On this basis, we derived an expression for an upper limit, H_{oe} , of the applied field value at which a hollow cylinder could remain superconductive. This limiting value depended on wall thickness. Our measurements on cylinders of various wall thickness were in very good agreement with this result; the measured values at which the field first penetrated into the cylinder being quite close to but always smaller than the value H_{oe} .

JAGGI, MÜLLER, and SOMMERHALDER state that the thermodynamic variables we used in our derivation (the applied field, H_o , and the temperature, T) are not correct, since they do not uniquely specify all the states of the hollow cylinder. To illustrate this point, they calculate the free energy of a hollow cylinder in a longitudinal, rather than transverse, field when a uniform field equal to H_c is frozen inside the hollow. Under

these circumstances, the free energies of the normal and superconductive phases become equal at H_c , independently of wall thickness. Furthermore, JAGGI, MÜLLER, and SOMMERHALDER measured the penetration fields in cylinders with caps, which were therefore essentially hollow ellipsoids, and also in a cylinder with one end conically shaped. In the former, penetration occurred at $H_c/2$, whereas in the latter it occurred at a value appreciably less than H_{ce} . They therefore conclude that our observations arose solely from the special form of the ends of our cylinders, and since they believe our thermodynamic argument to be wrong, we assume they suggest that the agreement between our measurements and our thermodynamic argument is fortuitous.

After reconsidering this matter, we find that we cannot agree with these criticisms. In deriving our expression for the free energy, our starting point is the fact that the change in free energy at constant temperature equals the reversible work done on the body³⁾. In the case of superconductive cylinders, the work is the reversible magnetic work done by the batteries in establishing the current producing the field. For calculating this work we used the expression

$$- \int_0^{H_0} I dH_0,$$

where I is the total magnetic moment of the body and H_0 , the external field. A derivation of this expression*) under the conditions identical to those which prevail in the experiment may also be found on pp. 23–26 of reference 3. In calculating the work it does not seem necessary to specify all possible states of the system, but only to evaluate it correctly for the experimental conditions. For our case, namely an infinite hollow cylinder cooled below T_c in zero field, there is no field inside the cylinder, and its total magnetic moment is specified uniquely by the external field value. Moreover, as long as the cylinder remains in the superconductive phase, the magnetic work can be done reversibly, since one can return the specimen and the battery to their initial states by reducing the field to zero. Thus, the essence of our argument is that by restricting attention to an admittedly *special case*, one can calculate rigorously and correctly the magnetic work done on the specimen along a reversible path which is experimentally realizable. Of course, as soon as the field penetrates into the cylinder, further increases of the field lead to irreversible processes, but we made no attempt to treat these. Rather, what we tried to show was that by considering only that part of the magnetization

*) We had essentially duplicated this derivation before publishing our paper²⁾; see footnote 3 in that paper.

curve which can be treated by reversible thermodynamics, one can see that the free energy of a hollow superconductive cylinder can increase with increasing magnetic field at such a rate as to make it certain that this free energy equals that of the normal phase at fields less than $H_c/2$. For these reasons we believe our original calculation of the work and the free energy change is correct. It is to be noted that the example given by JAGGI, MÜLLER, and SOMMERHALDER of a cylinder in a longitudinal field is also not unique. Clearly if such a hollow cylinder is cooled below the transition temperature before the magnetic field is turned on, the field inside does not equal the critical value H_c , and their description does not apply to this case.

It does not seem necessary in this note to discuss observations on cylinders with caps. We feel that this matter was covered adequately in our original paper in our consideration of the earlier work of BABISKIN⁴⁾ on the properties of a hollow sphere. As for the cylinder with a conical end, we are not surprised that the field first penetrates into it at a value less than H_{oe} . Since we compared only the superconducting and normal states of the cylinder we expect the transition to an intermediate state to occur at a value less than H_{oe} , although we cannot estimate the difference. On the contrary, what seems surprising to us is that the observed values for cylinders with plane ends fall so close to the values of H_{oe} . Moreover, on the basis of our observations it seems likely that if JAGGI, MÜLLER, and SOMMERHALDER had made measurements on specimens with the same conical end, but of varying wall thickness, they would have observed that the penetration field varied smoothly with thickness with values always somewhat less than our limiting field H_{oe} .

We do not think therefore, that it is appropriate to discard our thermodynamic argument; first because we believe it to be correct, and second because, despite its limited scope, we believe it gives insight into one aspect of the behavior of hollow superconductors.

One of us (B. S.) gratefully acknowledges illuminating discussions with Professor J. BARDEEN and Dr. M. GARFINKEL.

References

- ¹⁾ R. JAGGI, J. MÜLLER, and R. SOMMERHALDER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 637 (1958).
 - ²⁾ B. SERIN, J. GITTLEMAN, and E. A. LYNTON, *Phys. Rev.* **92**, 566 (1953).
 - ³⁾ A. B. PIPPARD, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1957), p. 56.
 - ⁴⁾ J. BABISKIN, *Phys. Rev.* **85**, 104 (1952).
-

Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums mit Übergangselementen

von Jean Müller

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich

(11. III. 1959)

Summary. The influence of various transition metal solutes on the superconductivity of vanadium has been studied experimentally. For this purpose, very pure mixed crystals were grown by simultaneous thermal decomposition of the iodides. The magnetically observed transition of unalloyed vanadium occurred at 5.30°K , the transition width in good samples being less than 0.03° . The variation of the critical temperature with fractional concentration c of the solutes is given by the following values of dT_c/dc (in $10^2\text{ }^\circ\text{K}$):

Ti: $+0.08$, Cr: -0.55 , Mn: -0.9 , Fe: -1.15 ,

Co: -1.25 , Ni: -1.0 , Cu: -0.5 .

For pure V and some very dilute alloys, the magnetic field penetration data show the temperature dependence predicted by the theory of BARDEEN, COOPER, and SCHRIEFFER¹). Part of the critical temperature variation is due to spin interaction of the conduction electrons with the magnetic ions, investigated theoretically by BALTENSPERGER²). The interpretation of the results agrees qualitatively with the picture of LOMER and MARSHALL³) with regard to the numbers of localized electrons in vanadium-rich solid solutions.

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Supraleitung durch KAMERLINGH ONNES ist eine grosse Menge an experimenteller Information über dieses Tieftemperaturphänomen gesammelt worden. Abgesehen von vielen möglichen Anwendungen der spezifischen Eigenschaften der Supraleiter wurden die Experimente hauptsächlich nach zwei Richtungen durchgeführt. Der weit grössere Teil der Arbeiten befasste sich mit der Beschreibung des Phasenüberganges von der Normalleitung zur Supraleitung und den charakteristischen Effekten im supraleitenden Zustand. Der andere Gesichtspunkt führte zu Untersuchungen über das Auftreten der Supraleitung unter den verschiedenen Elementen, intermetallischen Verbindungen und Legierungen. Mit diesem letzteren Problem befassten sich vor allem MATTHIAS, HULM u. a.⁴), wobei es gelang, durch die Beobachtung der Umwandlung in vielen intermetallischen Verbindungen empirische Regeln anzugeben. Nach diesen Kriterien sind in erster Linie bestimmte mittlere Zahlen von Valenzelektronen pro Atom für das Auftreten der Supraleitung besonders günstig.

Währenddem die bis heute erfolgreichste Theorie der Supraleitung von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER¹⁾ die meisten Eigenschaften der Supraleiter in befriedigender Weise beschreibt, ist es bedeutend schwieriger, Kriterien für das Auftreten der Supraleitung, beziehungsweise die kritischen Temperaturen, theoretisch zu erfassen. Ansätze hierzu finden sich bei PINES⁵⁾. Nach BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER erfolgt die Phasenumwandlung bei einer Temperatur

$$T_c = 1,14 \hbar \omega \cdot e^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad (1)$$

wobei ω eine typische Phonenfrequenz, $N(0)$ die Dichte der Elektronenzustände an der Fermigrenze und V ein Energieparameter, resultierend aus der attraktiven Elektron-Phonon- und der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung, bedeuten. Damit ist unter bestimmten Voraussetzungen der Verlauf der kritischen Temperatur innerhalb beschränkter Legierungsreihen durch Variation der Zustandsdichte berechenbar. Experimentelle Resultate von Zinn- und Indiumlegierungen⁶⁾ stehen mit (1) zumindest nicht im Widerspruch.

Andererseits ist die Beziehung (1) sicher nicht ohne weiteres auf Legierungssysteme anwendbar, in denen eine weitere Wechselwirkung zu der von BARDEEN berücksichtigten hinzutritt. Dies ist insbesondere zu erwarten, sobald magnetische Atome in einen Supraleiter eingebaut werden. Unglücklicherweise ist ein solcher Einbau in die metallurgisch leicht zu handhabenden supraleitenden B-Metalle meistens zufolge Nicht-Mischbarkeit unmöglich. HILSCH, BUCKEL u. a.⁷⁻¹¹⁾ haben dieses Problem mit der Methode abschreckender Kondensation von dünnen Schichten umgangen. Auf die Ergebnisse der betreffenden Arbeiten soll im Abschnitt 4 näher eingetreten werden. Ausgedehnte Bereiche von Mischkristallen findet man jedoch in vielen binären Systemen der Übergangsmetalle. Die Untersuchung der Legierungen des Vanadiums mit den benachbarten Elementen der ersten Übergangsperiode schien deshalb von besonderem Interesse. Allerdings ist bekannt, dass die Supraleitung des Vanadiums durch den Reinheits- und Spannungszustand empfindlich beeinflusst wird¹²⁾. Es wurde deshalb nach einer geeigneten Methode für die Darstellung der Mischkristalle gesucht, deren Beschreibung in Abschnitt 2 folgt.

Während der Durchführung dieser Arbeit berichteten MATTHIAS, SUHL und CORENZWIT^{13) 14)} über die Supraleitung in Legierungen des Lanthans mit seltenen Erden. Die Zusammenhänge zwischen den beiden Untersuchungen werden in Abschnitt 4 diskutiert. Erfreulicherweise gelingt die Interpretation der Lanthan- und Vanadium-Experimente nach demselben Modell. BALTENSPERGER²⁾ berücksichtigt hierzu den Einfluss der Spin-Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und

denjenigen unvollständiger innerer Schalen. Diese Beschreibung stimmt mindestens qualitativ mit den Experimenten überein, ferner ergeben sich daraus interessante Konsequenzen der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER. Kurze Berichte über einen Teil der experimentellen Resultate wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht^{15) 16)}.

2. Das Verfahren zur Herstellung vanadiumreicher Mischkristalle

Vanadium dürfte eines der Metalle sein, die am schwierigsten in reiner Form darstellbar sind. Dazu ist der Einfluss irgendwelcher Verunreinigungen offenbar zufolge des kleinen Atomvolumens besonders spürbar¹⁷⁾. Geringe Verunreinigungen von Sauerstoff und Stickstoff¹⁸⁾ oder Kohlenstoff beeinflussen die mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise die Härte wesentlich. Der Übersicht halber seien kurz die wichtigsten Methoden der Reindarstellung erwähnt. Die Verfahren von MARDEN und RICH¹⁹⁾ sowie McKECHNIE und SEYBOLT²⁰⁾ beruhen auf der Calcium-Reduktion von V_2O_5 , währenddem DÖRING und GEILER²¹⁾ VCl_3 mit sehr reinem Wasserstoff reduzierten. Ausgehend von V_2O_5 , benützten GREGORY *et al.*²²⁾ die Wasserstoffreduktion zur Darstellung des niederen Oxydes V_2O_3 , dessen Reaktion mit Calcium Vanadumpulver von anscheinend etwas geringerer Reinheit ergab. Die bis heute angewendeten Verfahren sind kürzlich von ROSTOKER²³⁾ zusammenfassend beschrieben worden.

Bedeutend reineres Vanadium lässt sich nach der VAN ARKELschen Methode der thermischen Dissoziation von Halogeniden²⁴⁾ gewinnen. Die metallurgischen Eigenschaften von sehr reinem, auf diese Weise hergestelltem Metall wurden von NASH *et al.*²⁵⁾ beschrieben. Der VAN ARKEL-Prozess ist allgemein anwendbar, wenn von einem Metall eine Verbindung existiert, die bei relativ tiefen Temperaturen, möglichst unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Metalls, dissoziiert. Ursprünglich für die Produktion von duktilem Zirkon und Titan entwickelt, wurde die Methode inzwischen auf eine Reihe von weiteren Metallen mit Erfolg angewendet. Als Verbindungen kommen in erster Linie Jodide, Bromide und Chloride in Frage. Nach prinzipiell demselben Verfahren können auch Nichtmetalle, wie beispielsweise Silizium, gewonnen werden.

Um eine nachträgliche Verunreinigung des Vanadiums bei Zulegierung von anderen Metallen möglichst zu vermeiden, scheint es gegeben, Mischkristalle durch simultane Dissoziation der Komponenten herzustellen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass dies mindestens für gewisse Konzentrationsbereiche möglich ist. Es treten jedoch dabei verschiedene Schwierigkeiten auf, vor allem war von Anfang an klar, dass die Kontrolle des Konzentrationsverhältnisses nicht einfach sein würde.

Reines Vanadium nach der Jodid-Methode

Im Hinblick auf die grössere Zahl der erforderlichen Mischkristallproben wurde der Darstellungsprozess in kleinstmöglichem Maßstab durchgeführt. Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt durch das Reaktionsgefäß aus Quarz. Vor dem Zusammensetzen der Einheit wurde ein $50\ \mu$ dicker Wolframfaden horizontal zwischen zwei 6 mm starken Wolfram-, später Molybdän-Stromzuführungen ausgespannt. Sorgfältiges Verdrillen des Fadens über Wolfram-Übergangsspindeln erwies sich geeigneter als

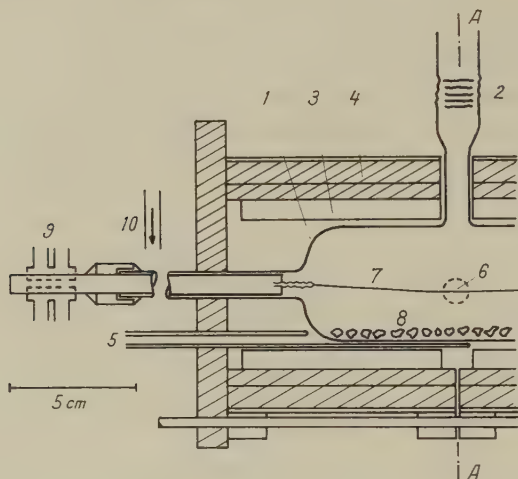


Fig. 1

Schnitt durch das Reaktionsgefäß. Das System ist bezüglich *AA* symmetrisch
 1 Quarzrohr, 2 Quarz-Pyrex-Verbindung, 3 Heizelemente, 4 Isolation, 5 Thermo-
 elemente (Chromel-Alumel), 6 Pyrometeröffnung, 7 Wolframfaden, 8 Ausgangs-
 metall, 9 Stromzuführungen mit Wasserkühlung, 10 Luftkühlung

Punktschweissung. Die ursprünglich verwendeten Einschmelzungen zu den Stromzuführungen wurden aus praktischen Gründen für die meisten Proben durch gekühlte Dichtungen aus Apiezonwachs ersetzt. Normalerweise wurden ca. 5 g Vanadium (Union Carbide, 99,7%) in konzentrierter Salzsäure geätzt und als Ausgangsmetall eingefüllt. Nach dem Verschmelzen des Systems mit der Vakuumanlage über eine Quarz-Pyrex-Verbindung erfolgte die Entgasung bei 10^{-6} bis 10^{-5} mm Hg bis zu einer Temperatur von 1000°C . Für die Vakuumerzeugung wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe bevorzugt, um nicht zufolge allfälliger Öldampfsuren einer Öldiffusionspumpe während der Abscheidung des reinen Metalls Kohlenstoffverunreinigungen befürchten zu müssen.

Die Herstellung des Vanadiumjodids wurde durch Reaktion mit dampfförmigem Jod bei 650°C bewerkstelligt. Die Anordnung dazu ist aus

Fig. 2 ersichtlich. Das in ein Ölbad tauchende Jodgefäß war von einem Hohlmantel umgeben, in dem siedendes Hexanol unter Atmosphärendruck über eine Rückflusskühlung zirkulierte. Nach beendiger Reaktion wurde das überschüssige Jod unter Hochvakuum bei mässiger Temperatur in die Kühlfalle destilliert und hierauf der Dampfdruck des Jodids (VJ_2) bei 680°C konstant gehalten. Die Dissoziation, am Wolframfaden beginnend, erfolgte bei 1300°C und erforderte für das Anwachsen einer Probe von 1 mm Durchmesser etwa drei Stunden. Die Dimensionen des

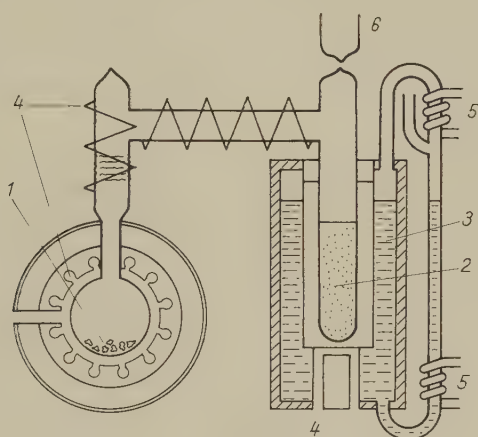


Fig. 2

Darstellung des Jodids

- 1 Ausgangsmetall, 2 Jodvorrat, 3 Hexanol, 4 Heizelemente, 5 Wasserkühlung,
6 Vakuumanschluss

Systems, sowie der äussere Widerstand im Heizkreis der Probe waren so bemessen, dass bei konstanter Spannung auch die Proben temperatur, unabhängig vom Durchmesser, konstant blieb. Diese Stabilität des Prozesses bezüglich thermischer Abstrahlung und innerem Widerstand war für die Herstellung der Mischkristalle wesentlich. In Tabelle 1 sind einige Daten von mehreren Proben mit denjenigen des Ausgangsmetalls verglichen.

Tabelle 1

	Jodid-Vanadium	Ausgangsmetall
Vickers-Härte (kg^*/mm^2) . . .	68–75	ca. 150
Restwiderstand (R_6°/R_{293°) . .	0,02–0,03	—
Kritische Temperatur ($^\circ\text{K}$) . .	5,29–5,32	4,90–5,05
Umwandlungsintervall ($^\circ\text{K}$) . .	0,03–0,05	ca. 0,25

Vanadium-Mischkristalle

Für den Erfolg einer simultanen Dissoziation zweier Komponenten nach dem Jodidverfahren sind im wesentlichen folgende Faktoren massgebend:

1. Die Sublimationstemperaturen (T_1) und Partialdrucke der Jodide,
2. Das Dissoziationsgleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur $T_2 > T_1$,
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit Metall-Jod bei bestimmtem Jod-Partialdruck.

Prinzipiell ist auch eine gleichzeitige Verwendung von zwei verschiedenen Halogeniden denkbar, beispielsweise Jodid und Bromid. Versuche in dieser Richtung wurden jedoch aus verschiedenen Gründen nicht weiter verfolgt.

Die Darstellung der Mischkristalle soll im folgenden an den beiden typischen Fällen Vanadium-Chrom und Vanadium-Kupfer beschrieben werden. Das einfachere Verfahren führte bei den Chrom-Legierungen zum Ziel und bestand in der gleichzeitigen Herstellung der Jodide bei einem bestimmten Verhältnis der Ausgangsmetalle und anschliessender Dissoziation unter Hochvakuum. Der Prozess ist in diesem Falle deshalb möglich, weil die gebildeten Jodide von Vanadium und Chrom zwar hohe, aber annähernd gleiche Sublimationstemperaturen aufweisen und die Dissoziationsraten bei ca. 1300°C von vergleichbarer Grösse sind. Eine befriedigende Homogenität der Proben ist bei diesem Verfahren allerdings bedeutend schwieriger zu erreichen als bei der Legierungsbildung im flüssigen Zustand. Der Prozess war deshalb nur bei peinlichst genauer Konstanthaltung aller Parameter während der Dissoziation erfolgreich. Ferner zeigte sich, dass bei einer Abscheidung von nur kleinen Mengen aus einem Überschuss von Ausgangsmetall homogenere Kristalle wuchsen. Eine sehr empfindliche Beurteilung der Homogenität gestattet die Messung des magnetischen Überganges zur Supraleitung in Funktion der Temperatur. Hieraus ermittelte Inhomogenitäten betrugen beispielsweise bei 3% Chrom etwa $\pm 0,2\%$. Versuche zur weiteren Homogenisierung durch 24- bis 48stündiges Tempern im Hochvakuum bei 1500°C waren wenig erfolgreich und lassen vermuten, dass vor allem noch ein makroskopischer Konzentrationsgradient bestand. Nachdem Messungen an verschiedenen Sektionen derselben Probe genau die gleiche kritische Temperatur ergaben, verläuft der Gradient offenbar in radialer Richtung. Ferner wiesen getemperte Proben meistens einen leicht höheren Restwiderstand auf, was eher auf eine zusätzliche Verunreinigung schliessen lässt. Mehrere Proben zeigten, wie dies auch von anderen Autoren an reinen Metallen beobachtet wurde^{25) 26)}, ein ausgesprochen dendritisches Wachstum. Die Dendriten bildeten sich umso ausgeprägter, je höher

die Konzentration der Legierung und je grösser der Druck bei der Dissoziation gewählt wurden. Diese Erscheinung sollte leider eine Messung der kritischen magnetischen Feldstärken für höhere Konzentrationen verunmöglichen*).

Im Falle von Vanadium-Kupfer-Legierungen ist die Anwendung des für Chrom beschriebenen Verfahrens nicht möglich. Bei einer Temperatur von 650–700°C wäre der Partialdruck des Kupferjodids gegenüber demjenigen des Vanadiumjodids viel zu hoch. Die Überwindung dieser Schwierigkeit gelang in der Weise, dass bei einem Gleichgewicht gearbeitet wurde, welches einerseits aus der Dissoziation des Vanadiumjodids und andererseits aus der Bildung und dem Zerfall des Kupferjodids

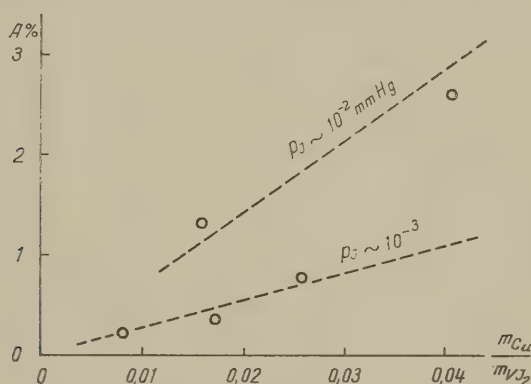


Fig. 3

Konzentrationen von V-Cu-Mischkristallen für entsprechende Mengenverhältnisse und Jod-Partialdrucke

resultiert. Das Vorgehen lässt sich dabei im einzelnen wie folgt charakterisieren: Vanadiumjodid wurde in der beschriebenen Weise hergestellt und das freie Jod durch Destillation entfernt. Hierauf erfolgte unter Argon-Druck die Zugabe einer bestimmten Mischung von reinem Kupfer und Vanadium-Ausgangsmetall und das Aufheizen des Reaktionsgefässes unter Hochvakuum. Bei der anschliessenden Dissoziation war nun das Konzentrationsverhältnis bei festen Temperaturen nur noch durch den Partialdruck des freien Jodes bestimmt, indem die Reaktionsgeschwindigkeit Kupfer-Jod diesem proportional ist. Der Partialdruck des Jodes wurde dabei von Probe zu Probe (grob) durch die Dimension der Pumpleitung vor der Kühlfalle und andererseits durch die Menge des metallischen Vanadiums (Getterwirkung) reguliert. Fig. 3 gibt einen Anhaltspunkt

*) Ein neues Verfahren wird gegenwärtig geprüft und besteht in der Verwendung einer Seele aus dem zuzulegenden Metall (Cr, Fe, Ni usw.), hierauf Abscheidung von reinem Vanadium und schliesslich Homogenisierung durch tiegelfreies Zonenschmelzen mit Elektronenbombardement.

über die quantitativen Verhältnisse bei diesem Verfahren. Die Darstellung einer Probe in der beschriebenen Art erforderte etwa drei bis vier Tage. Zur Vereinfachung wurden deshalb die einzelnen Phasen mit Hilfe von automatischen Schaltern teilweise nach einem Programm gesteuert.

Im folgenden sollen die Mischkristalle des Vanadiums mit den verschiedenen Elementen der ersten Übergangsperiode in präparativer Hinsicht einzeln kurz charakterisiert werden.

Vanadium-Titan

Die Mischbarkeit in der kubisch-raumzentrierten Phase erstreckt sich mit Sicherheit bis über 50% Titan²³⁾. Als klassisches «Van Arkel-Metall» schien deshalb Titan als Zulegierung zu Vanadium nach dem Jodidverfahren keine Schwierigkeiten zu bereiten. Allerdings sind die Halogenide aller vierwertigen Übergangsmetalle bedeutend flüchtiger als diejenigen des Vanadiums, so dass nur eine Anwendung des «Kupfer-Verfahrens» zum Ziele führte. Auf diese Weise konnten homogene polykristalline Proben bis zu einer Konzentration von etwa 5% Titan hergestellt werden. Dies war für die vorliegenden Experimente ausreichend. Immerhin wurden zusätzlich noch einige Legierungen höherer Konzentration aus Jodid-Vanadium und Jodid-Titan direkt im Lichtbogen erschmolzen. Bis zu 60 Atom-% Titan konnten in getemperten und langsam abgekühlten Präparaten noch keine Ausscheidungen einer α -Phase beobachtet werden.

Vanadium-Chrom

Dieses System ist wahrscheinlich durchgehend mischbar^{27) 28)}. PEARSON, CHRISTIAN und HUME-ROTHERY²⁹⁾ konnten eine vermutete intermediäre σ -Phase nicht nachweisen. Die vanadiumreichen Mischkristalle der vorliegenden Arbeit wurden nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt. Die gemessenen Restwiderstände zeigten innerhalb der durch Streuung bedingten Fehlergrenzen eine lineare Zunahme mit der Konzentration.

Vanadium-Mangan

Obschon über das Zustandsdiagramm noch keine Klarheit herrscht, steht die Löslichkeit von Mangan in Vanadium über einen relativ ausgedehnten Bereich fest. Die vanadiumreichen Mischkristalle sind jedoch besonders schwierig zu präparieren. Nach dem «Kupfer-Verfahren» konnte vorläufig nicht mehr als etwa 1% Mangan in Vanadium eingebaut werden. Die Präparation durch Legieren im Lichtbogen wird zufolge der grossen Flüchtigkeit des Mangans bei der Schmelztemperatur des Vanadiums (1900°C) erschwert. Die erreichte Konzentration nach der Jodid-Methode genügt allerdings für die Diskussion der kritischen Temperatur

(Abschnitt 4), jedoch wären im Hinblick auf einen allfälligen Ferro- oder Antiferromagnetismus sehr reine Proben mit grösserem Mangangehalt wünschbar.

Vanadium-Eisen

Bis heute war in diesem System hauptsächlich die eisenreiche Seite von Interesse³⁰⁾. Eine geordnete Phase^{27) 30) 31)} um FeV mit beidseitiger Löslichkeit, deren Grenzen nicht genau bekannt sind, erstreckt sich von etwa 40 bis 65 Atom-% Eisen. Die Konzentration des Grenzmischkristalls von Eisen in Vanadium dürfte 30 Atom-% übersteigen (vgl. Fig. 17). Die Proben dieser Arbeit wurden sowohl nach dem Chrom- als auch nach dem Kupfer-Verfahren erhalten.

Vanadium-Cobalt

Nach KÖSTER und SCHMIDT³²⁾ bildet Vanadium mit Cobalt ausser einer σ -Phase die Verbindungen V_3Co und Co_3V . Der Mischkristallbereich auf der Seite des Vanadiums soll sich bei tiefen Temperaturen bis zu 8% erstrecken. Die Darstellung der Proben erfolgte analog V Cr, vergleichsweise auch durch Erschmelzen aus den reinen Metallen (siehe Abschnitt 4).

Vanadium-Nickel

Das Zustandsdiagramm von PEARSON und HUME-ROTHERY³³⁾ enthält mehrere intermediäre Phasen, nach ROSTOKER²⁸⁾ liegt der Vanadium-Grenzmischkristall bei etwa gleicher Konzentration wie bei Cobalt. Nachdem Versuche zur Darstellung von reinem Nickel nach der Jodid-Methode keinen Erfolg brachten, wurde das Problem der simultanen Dissoziation in diesem Falle nicht weiter verfolgt. Die erforderlichen Legierungen wurden deshalb aus den reinen Metallen unter sorgfältigen Bedingungen durch Lichtbogen-Schmelzen in einer gekühlten Kupfer-Anode hergestellt. Speziell bei kleiner Konzentration zeigten allerdings auch getemperte Proben gegenüber den Jodid-Mischkristallen mit anderen Metallen Abweichungen in der kritischen Temperatur*).

Vanadium-Kupfer

Etwelche Unklarheit bestand anfänglich über die Mischbarkeit in diesem System. Obwohl die Konzentration des Vanadium-Grenzmischkristalls mit 7,5 bis 10% angegeben wird^{28) 35)}, wiesen in Vorversuchen durch Schmelzen hergestellte Legierungen häufig schon bei kleineren Konzentrationen Ausscheidungen von reinem Kupfer auf. Dies ist jedoch vermutlich auf eine schlechte Mischbarkeit im flüssigen Zustand zurückzuführen, denn die nach dem bereits beschriebenen Dissoziationsverfahren hergestellten Proben erwiesen sich im untersuchten Bereich als einphasig.

*) Vgl. Fig. 11 und das Verhalten von V-Mo-Legierungen³⁴⁾.

3. Die Helium-Apparatur

Bei den Experimenten im Temperaturbereich des Heliums wurde besondere Sorgfalt auf die Stabilisierung und Messung der Temperatur verwendet. Der benützte Kryostat gestattet eine kontinuierliche Variation der Temperatur von 1,2 bis etwa 20° K. In Fig. 4 ist das Prinzip der Anordnung veranschaulicht. Für Messungen unterhalb etwa 4° war das System innen und aussen von flüssigem Helium umgeben, wobei die Regelung wie üblich durch den Dampfdruck erfolgte. Für die Konstanz der Temperatur sorgte ein Quecksilber-Manostat mit variabler Durchflußöffnung. Dank einer im Druckreferenzraum eingebauten 50-W-Heizung konnte bei konstanter Gasmenge in diesem Volumen der Dampfdruck fein reguliert werden, was eine Einstellgenauigkeit und Stabilität

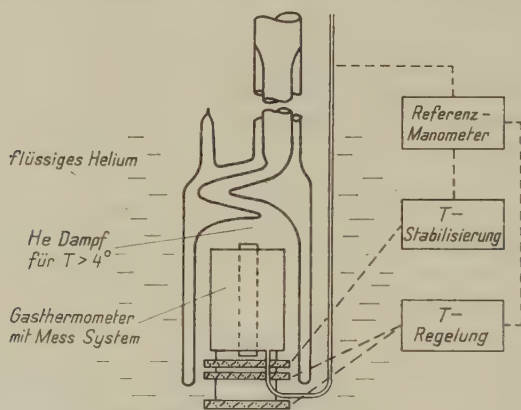


Fig. 4

Anordnung zur Erzeugung von Temperaturen von 1,2 bis ca. 20° K

ergab, die etwa ein bis zwei Tausendstel Grad entspricht. Oberhalb des λ -Punktes des Heliums war über dem Boden des Kryostaten immer eine kleine Heizung in Betrieb. Die Temperaturen wurden, unter Berücksichtigung der Korrekturen für den hydrostatischen Druck des Heliums und der Temperatur des Quecksilbermanometers, der Leidener Skala T_{55}^{36}) entnommen. Zur Druckablesung bei Temperaturen unterhalb 2° K diente ein Manometer mit Phtalsäuredibutylester.

Zur Erhöhung der Temperatur über etwa 4° K wurde der Heliumspiegel im Innern des in der Wandung evakuierten Pyrex-Hohlmantels bis zum untern Rand abgesenkt. Die noch eintauchende Heizung aus Konstantan erzeugte hierauf einen kontinuierlichen Dampfstrom durch den Messraum. Die Temperatur wurde dabei durch die Intensität der Strömung mittels eines Ventils sowie durch eine zweite Heizung im

Dampfraum grob reguliert, währenddem eine weitere Heizung kleinerer Leistung zur Feinregulierung und als Stabilisator diene. Für die Temperaturregistrierung zur Messung und Stabilisierung wurde ein Gasthermometer von der Form eines Hohlzylinders verwendet, in dessen Axe sich die Mess-Spulen und die Probe befanden. Das Gasthermometer aus Kupfer von 0,2 mm Wandstärke und 25 cm³ Volumen sicherte eine homogene Temperatur im Probenraum. Eine Neusilberkapillare von 0,6 mm Öffnung führte aus dem Kryostaten zu einem mit Wolframspitzen als Niveaufühler versehenen Quecksilbermanometer, welches der Stabilisierung als Referenz diene. Die Füllung des Gasthermometers erfolgte jeweils bei 4,2° K mit Helium, das vor dem Einstromen über mit flüssiger Luft gekühlter Aktivkohle von restlichen Fremdgasen befreit wurde. Bei 4,2° K wurde ein relativ hoher Eichdruck von etwa 100 mm Hg gewählt, dies um Fehler zufolge der thermomolekularen Druckdifferenz und der Gasdesorption klein zu halten. Die Ermittlung der Temperatur erfolgte unter Berücksichtigung der zweiten Virialkoeffizienten, währenddem der

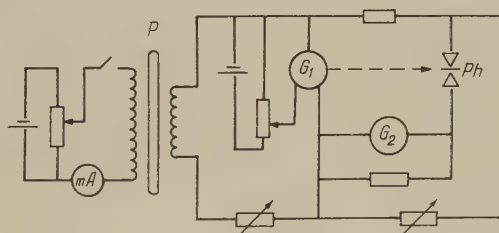


Fig. 5

Schaltung zur ballistischen Messung der Induktion

P = Probe, G_1 , G_2 = Primär- und Sekundärgalvanometer,

Ph = Sperrschichtphotozelle

schädliche Raum je nach dem Stand des flüssigen Heliums nur eine kleine Korrektur zur Folge hatte. Die Messgenauigkeit und die Stabilität der Temperatur war bei dieser Anordnung oberhalb des Siedepunktes des Heliums besser als 0,01°.

Der mit flüssiger Luft abgeschirmte Heliumkryostat konnte von einem beweglichen, wassergekühlten Solenoid von 12,5 cm Innendurchmesser umgeben werden. Mit Hilfe von Randkorrekturspulen wurde damit ein über 10 cm in axialer Richtung auf 10/100 homogenes Magnetfeld von maximal 1500 Oersted erzeugt. Als Stromquelle diente ein transformatorloser 5 kW-Gleichrichter, wobei die Phasenlage der 6 Thyratrons TX 2/3 impuls gesteuert wurde.

Die Phasenumwandlung zur Supraleitung wurde durchwegs magnetisch beobachtet. Die Messung umfasste dabei entweder die Bestimmung der Permeabilität im Feld 0 in Funktion der Temperatur, oder der differentiellen Induktion bei steigendem Magnetfeld. Aus Fig. 5 ist das Prin-

zip der Schaltung ersichtlich. Die zylindrischen Proben von ca. 1 mm Durchmesser und etwa 60 mm Länge waren von einer wenige Oersted erzeugenden Meßspule umgeben, währenddem als Induktionsspule etwa 100 Windungen Kupferdraht (0,05 mm) auf die Probe selbst gewickelt wurde. Ein ballistischer Verstärker registrierte den Induktionsstoß beim Einschalten des Messfeldes, wobei dem Unterschied zwischen Normal- und Supraleitung in dieser Anordnung etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Vsec entsprechen. Zur Beobachtung des Eindringens des Magnetfeldes wurde die differentielle Induktion in derselben Weise gemessen, jedoch bei konstanter Temperatur und unter Variation des äusseren Feldes in kleinen Schritten. Die gelegentliche Bestimmung der Restwiderstände erfolgte in einer Kompensationsschaltung mit Galvanometerverstärker für die Nullanzeige.

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

Für die Untersuchung der Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums ist es wesentlich, vorerst über einen zuverlässigen Wert der kritischen Temperatur des reinen Metalls zu verfügen. Die bisherigen Messungen anderer Autoren lassen erkennen, dass die Umwandlungstemperatur offenbar stark von der Qualität der Probe abhängt. Bei der Entdeckung der Supraleitung in Vanadium beobachteten MEISSNER und

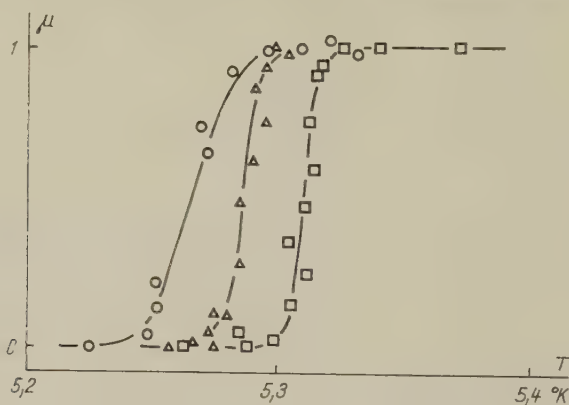


Fig. 6

Umwandlungskurven von 3 Vanadium-Proben. Messfeld 5 Oersted

WESTERHOFF³⁷⁾ den Widerstandssprung bei 4,3 bis 4,5° K. Später wurden aus magnetischen und kalorimetrischen Messungen kritische Temperaturen von 4 bis 4,5°³⁸⁾, 5,13°¹⁷⁾, 4,89°³⁹⁾ und 5,03°⁴⁰⁾ ermittelt. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit gilt für reines, spannungsfreies Metall der Wert $T_c = 5,30^\circ \text{K}$ als der wahrscheinlichste (Fig. 6).

Kritische Temperaturen der Mischkristalle

Als Beispiel der beobachteten Umwandlung in einer Reihe von Kristallen sind in Fig. 7 einige Induktionskurven aus dem System V-Cr dargestellt. Die mit zunehmender Konzentration sich vergrößernde Breite der Umwandlung ist auf die in Abschnitt 2 erwähnte Inhomogenität zurückzuführen. Gelegentlich im Lichtbogen umgeschmolzene Proben

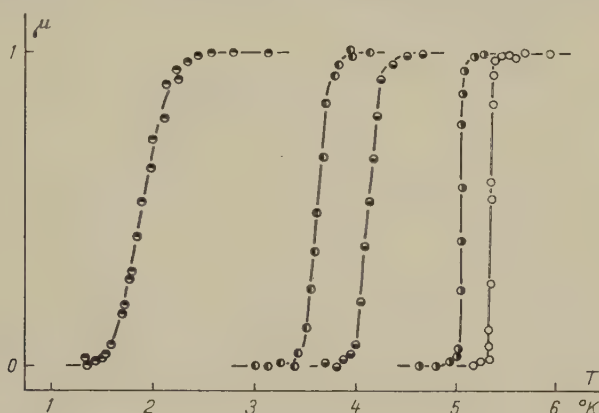


Fig. 7

Umwandlungskurven von V-Cr-Mischkristallen. Messfeld 5 Oersted
 —○— reines V, —◐— 0,6 A%, —○— 2,0 A%, —◐— 2,6 A%, —●— 5,5 A% Cr

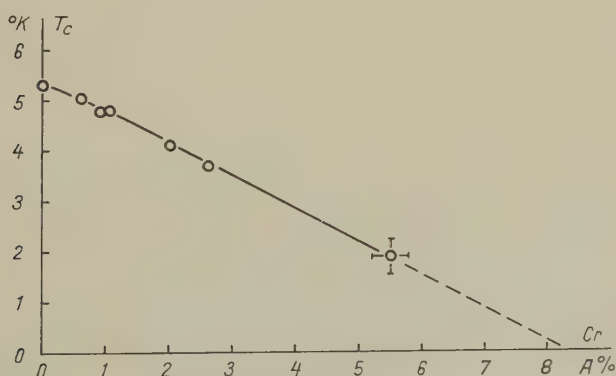


Fig. 8

Kritische Temperatur von V-Cr-Mischkristallen

zeigten, abgesehen von einer Verschiebung von T_c , durchwegs ein Intervall von etwa $0,15^\circ$. Im Gegensatz zu Widerstandsmessungen ist es bei magnetischer Beobachtung der Phasenumwandlung zulässig, T ($\mu = 1/2$) als wahre kritische Temperatur anzunehmen. Als Funktion der Konzen-

tration aufgetragen (Fig. 8), ergibt sich im wesentlichen eine lineare Abhängigkeit von T_c .

Trägt man für V-Ti und V-Cr die kritischen Temperaturen als Funktion der mittleren Zahl n der Valenzelektronen pro Atom auf (Fig. 9), so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Regeln von MATTHIAS⁴⁾ das Maximum von T_c für $n < 5$, in diesem Fall wahrscheinlich etwa bei 4,5.

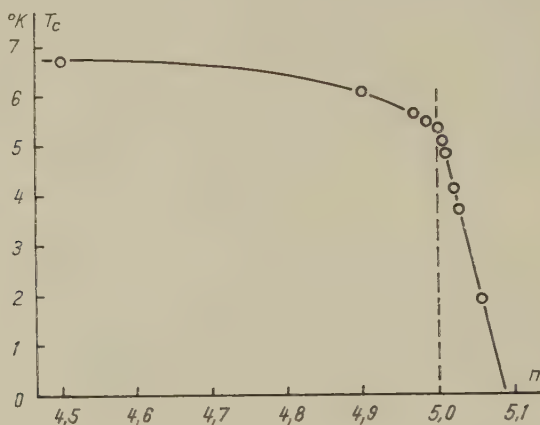


Fig. 9

Kritische Temperatur von V-Ti- und V-Cr-Mischkristallen als Funktion der Valenzelektronenzahl pro Atom

Es ist jedoch aus der Unstetigkeit in der Kurve bereits ersichtlich, dass bei der Chrom-Zulegierung nicht nur die Zahl der Valenzelektronen von Bedeutung ist.

Am Beispiel der Cobalt-Mischkristalle ist in Fig. 10 der Einfluss der Probenbehandlung auf die kritische Temperatur festgehalten. Aus Jodid-Vanadium und spektroskopisch reinem Cobalt (Johnson-Matthey) geschmolzene und abgeschreckte Proben zeigten tiefere kritische Temperaturen, jedoch im Konzentrationsbereich bis etwa 2 Atom-% ungefähr denselben Gradienten dT_c/dc im Vergleich mit den entsprechenden, nach dem Dissoziationsverfahren erhaltenen Legierungen. Nach dem Tempern der geschmolzenen Proben näherten sich die Werte den für zuverlässig angesehenen der Dissoziationskristalle, wenn man vom Verhalten der kleinen Konzentrationen absieht. Im letzteren Fall sind entweder die Verunreinigungen wesentlicher, oder es sind Spannungen durch thermische Behandlung schwieriger zu eliminieren. Bei den beiden geschmolzenen Proben mit der höchsten Konzentration waren vor dem Tempern bei Gefügaufnahmen Ausscheidungen einer zweiten Phase sichtbar, damit ist vermutlich die höhere kritische Temperatur zu erklären.

Die Nickel-Legierungen (Fig. 11) sind in ihrem Verhalten denjenigen mit Cobalt ähnlich. Die für die Interpretation wesentliche Ableitung der kritischen Temperatur nach der Konzentration zeigt jedoch, dass der Einbau von Nickel die Supraleitung weniger stört als derjenige von Cobalt.

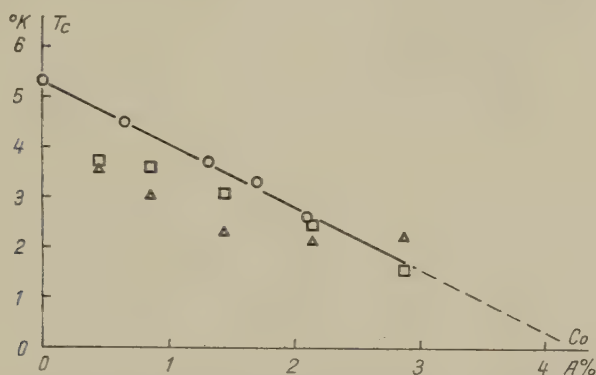


Fig. 10

Einfluss der Probenbehandlung auf die kritische Temperatur von V-Co-Legierungen
 —○— Dissoziationskristalle, △ geschmolzen und abgeschreckt, □ getempert

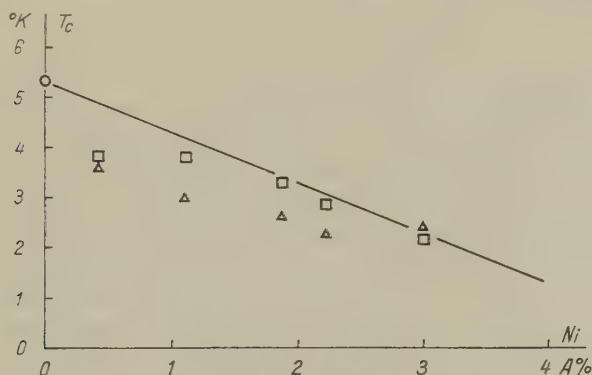


Fig. 11

Kritische Temperatur von V-Ni-Legierungen. Signaturen wie in Fig. 10

Bei den Mischkristallen des Vanadiums mit Kupfer (Fig. 12) ist für Konzentrationen unterhalb etwa 0,5 Atom-% eine leichte Abweichung von der Linearität erkennbar. Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese Abweichung mit dem von LYNTON, SERIN und ZUCKER^{6) 41)} für Zinn-, Indium- und Aluminiumlegierungen beobachteten Einfluss der freien Weglänge in Zusammenhang steht. Bei dem von den erwähnten Autoren beschriebenen Effekt handelt es sich um eine dem Restwiderstand oder der reziproken freien Weglänge proportionale Erniedrigung

der kritischen Temperatur. Die Größenordnung der Abweichung in den Vanadium-Kupfer-Legierungen von etwa $0,1^\circ\text{K}$ und der Konzentrationsbereich würde jenen Resultaten nicht widersprechen. Falls der Abweichung in diesem Sinne reelle Bedeutung zukäme, wäre der Betrag der

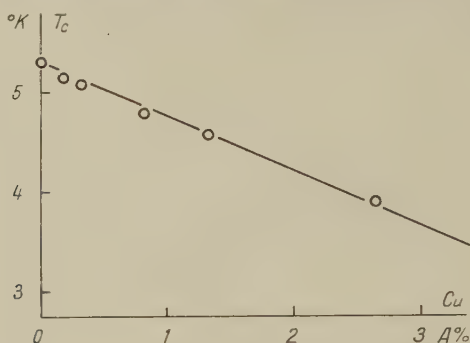


Fig. 12

Kritische Temperatur von V-Cu-Mischkristallen

spezifisch vom Kupfer herrührenden Veränderung von T_c etwas kleiner als in Fig. 12 und 13 angenommen.

Supraleitung und Elektronenkonfiguration

Ein Vergleich des Einflusses der verschiedenen in Vanadium eingebauten Übergangsmetalle und Kupfer auf die Supraleitung führt zu dem in Fig. 13 dargestellten Bild. Die Resultate passen in qualitativ befriedigender Weise zu einer kürzlich von LOMER und MARSHALL³⁾ vorgeschlagenen Beurteilung der Elektronenkonfiguration innerhalb der ersten Übergangsperiode. Wesentlich hierzu ist ein von HERRING und SUHL⁴²⁾ vorgeschlagenes, auf der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER aufgebautes Modell eines Supraleiters mit nicht kompensiertem Spin lokalisierter Elektronen. Nach der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines solchen Systems durch BALTENSPERGER²⁾ ist der Einfluss geringer magnetischer Zulegierungen gegeben durch die Beziehung

$$\frac{dT_c}{dc} = - \frac{\pi^2}{4,0 k} J^2 S(S+1) \frac{\nu_0}{N} \quad (2)$$

Dabei bedeuten T_c die kritische Temperatur, c die Konzentration der magnetischen Ionen mit dem Spin S , k die BOLTZMANN'sche Konstante, ν_0 die Zustandsdichte an der Fermigrenze und N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit. Die Austauschenergie J bezieht sich auf die Spin-Koppelung zwischen einem Ion und einem Leitungselektron.

Für die vorliegende Arbeit ist vor allem die Annahme wichtig, dass Titan und Vanadium im metallischen Zustand *keine* Elektronen in der

3d-Schale besitzen sollen. LOMER und MARSHALL³⁾ begründen dies mit Neutronenbeugungsexperimenten von SHULL und WILKINSON⁴³⁾ sowie aus dem Verlauf der magnetischen Sättigungsmomente in Nickellegierungen (Abweichungen im SLATER-PAULING-Diagramm). Im Falle des Vanadiums wird diese Auffassung auch durch die normale Volumenabhängigkeit der spezifischen Elektronenwärme unterstützt⁴⁴⁾⁴⁵⁾. Besonders auf Grund von exakten Röntgenanalysen von WEISS und DE MARCO⁴⁶⁾ *) gelangen sodann LOMER und MARSHALL zum Schluss, dass die Elektronenkonfigurationen der übrigen Metalle wie folgt zu beschreiben seien:

Chrom: Cr erscheint als Mischung von $3d^4c^5$ und $4c^6$ -Zuständen**). Diese Konfiguration dürfte in der Matrix des Vanadiums erhalten bleiben.

Mangan: Im reinen Metall und in der Vanadium-Umgebung besitzt Mn die Mischkonfiguration $3d^4c^6-3d^24c^5$.

Eisen: Die kubisch-raumzentrierte Modifikation dürfte die reine Konfiguration $3d^24c^6$ aufweisen. Die nach der Röntgenmethode⁴⁶⁾ ermittelte *d*-Elektronenzahl von 2,3 ist mit dieser Auffassung verträglich. Während dem Eisenlegierungen mit Nickel oder Cobalt hohe Sättigungsmomente pro Atom ergeben, und damit (vom Beitrag des Bahnmomentes abgesehen) sich die Zahl der *d*-Elektronen erhöht, ist vermutlich in Vanadium eingebautes Eisen gegenüber dem reinen Metall unverändert.

Cobalt: Die nach WEISS und DE MARCO⁴⁶⁾ resultierende Zahl von 8,4 *d*-Elektronen und das Sättigungsmoment $\mu = 1,7 \mu_{\text{Bohr}}$ lassen im reinen Metall auf eine Mischkonfiguration $3d^84s-3d^9$ schliessen. Bei einer Vernachlässigung des Bahnmomentes und der Polarisierung der Leitungselektronen wären die Anteile je 70% und 30%. Jedoch ist anzunehmen, dass Cobalt in der Umgebung des Vanadiums zufolge der hohen Dichte der Leitungselektronen im Sinne eines Ladungsausgleichs die Zahl der lokalisierten Elektronen reduziert.

Nickel: Bei ähnlichen Verhältnissen wie im Falle des Cobalts sind die entsprechenden Werte 9,5 *d*-Elektronen⁴⁶⁾, 0,6 μ_{Bohr} , bzw. ein Gleichgewicht $3d^94s-3d^{10}$. Beim Einbau in das nach der Konfiguration stark verschiedene Vanadium dürfte sich die *d*-Schale des Nickels analog zu Cobalt verändern.

Aus Fig. 13 ist ersichtlich, dass für die Ableitung der kritischen Temperatur nach der Konzentration der Mischkristalle offenbar zwei Anteile unterschieden werden müssen. Währenddem das unmagnetische Titan in Vanadium eine leichte Erhöhung von T_c bewirkt, liegt der Wert für

*) Neuerdings äusserten HUME-ROTHERY *et al.*⁴⁷⁾ einige grundsätzliche Bemerkungen im Sinne einer Kritik der Weiss'schen Daten.

**) LOMER und MARSHALL bezeichnen die sich im Leitungsband befindlichen *s*- und *p*-Elektronen mit *4c* (conduction states).

Kupfer beinahe auf der durch die Punkte von Titan und Vanadium gelegten Geraden. Es ist naheliegend, für diesen Anteil eine Veränderung der Parameter von (1) verantwortlich zu machen. Andererseits zeigen die Elemente von Chrom bis Nickel eine zusätzliche Erniedrigung von T_c , die nach der Beziehung (2) wohl in erster Linie dem effektiven Spin zuzuschreiben ist. Unter der versuchsweisen Voraussetzung, dass insbesondere die in (2) figurierenden Austauschintegrale von Cr bis Ni etwa den

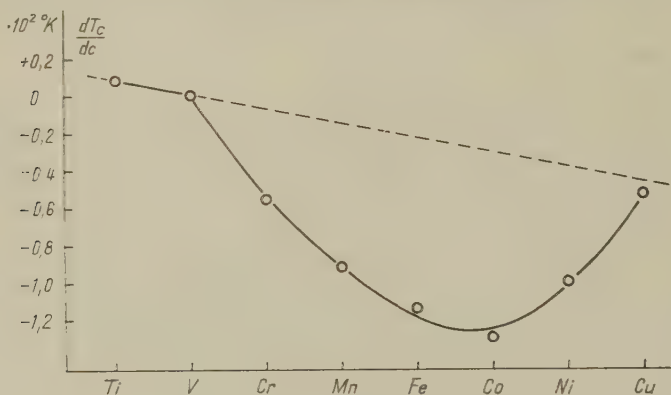


Fig. 13

dT_c/dc für die Übergangsmetalle in Vanadium

gleichen Wert behalten und Eisen in Vanadium wirklich die Konfiguration $3d^24c^6$ aufweist, würden sich nach Fig. 13 für die in Vanadium gelösten Übergangsmetalle die folgenden Spins ergeben:

Tabelle 2

Metall	Ti	V	Cr	Mn	(Fe)	Co	Ni	Cu
S	0	0	0,65	0,85	(1)	1	0,75	0

Diese Werte sind mit den von LOMER und MARSHALL³⁾ postulierten Konfigurationen zu vergleichen. Die Zahlen für Mangan, Cobalt und Nickel sind damit verträglich, letztere beiden unter Berücksichtigung eines gegenüber den reinen Metallen erhöhten Spins in der Umgebung des Vanadiums. Dagegen ist wahrscheinlich der Wert für Chrom zu hoch. Eine bessere als nur qualitative Bestätigung der Vorstellungen von LOMER und MARSHALL kann jedoch auch nicht erwartet werden. Nachdem dieses Modell im vorliegenden Fall erfolgreich scheint, darf jedoch nicht vergessen werden, dass sich damit beispielsweise bei der Interpretation der Elektronenwärmen gewisser Übergangsmetalle Schwierigkeiten ergeben.

Kritische Magnetfelder

Für den Versuch zur Messung der kritischen Magnetfelder in Vanadium-Mischkristallen war der Gedanke leitend, daraus auf die spezifische Elektronenwärme γ T und hiermit auf die Dichte der Elektronenzustände zu schliessen. Aus der Thermodynamik des Phasenüberganges folgt die Verknüpfung der Entropiedifferenz $s_n - s_s$ zwischen normal- und supraleitenden Zustand mit den kritischen Feldern $H_c(T)$ nach der Beziehung

$$s_n - s_s = - \frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial T} (H_c^2)$$

wobei μ_0 die Induktionskonstante bedeutet. Bei einem Molvolumen V_m folgt daraus unter Benützung des 3. Hauptsatzes und der Annahme, dass die supraleitende Entropie am absoluten Nullpunkt rascher verschwindet als die normalleitende, für den Koeffizienten der (normalen) Elektronenwärme

$$\gamma = - V_m \frac{\mu_0 H_0^2}{T_c^2} \left[\frac{\partial^2 (H_c/H_0)}{\partial (T/T_c)^2} \right]_{T=0} \text{ mit } H_0 = H_c(T=0).$$

In Fig. 14 ist eine Messkurve für das Eindringen des Magnetfeldes in eine Probe mit etwa 1% Chrom wiedergegeben. Es verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass weder bei reinem Vanadium, noch bei Misch-

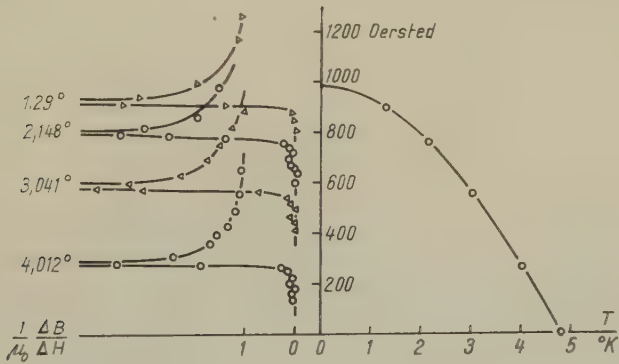


Fig. 14

Differentielle Induktion und kritische Felder von V + 1,05 A % Cr

kristallen ein vollständiger Meissner-Effekt beobachtet wurde, d. h. bei der Reduktion des Magnetfeldes blieb, besonders bei tiefen Temperaturen, stets ein Teil des Flusses im Supraleiter «eingefroren». In einem «idealen» Supraleiter würde die differenzielle Induktion (Fig. 14 links) für konstante Temperatur bei $H = H_c$ von 0 über unendlich den Wert 1 erreichen.

Bisher wurde allgemein angenommen, dass das erste Eindringen des Feldes nahezu dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Die vorliegenden Messungen lassen allerdings an der Berechtigung dieser Annahme zweifeln. Leider war es aus zwei Gründen nicht möglich, aus den Experimenten eine eindeutige Information über den Verlauf der Absolutwerte von H_0 (Fig. 15) zu erhalten: Einmal war die Streuung schon bei reinem Vanadium für verschiedene Proben zu gross und andererseits verunmöglichte das bei höheren Konzentrationen auftretende dendritische Wachstum (vgl. Abschnitt 2) eine Messung bei vielen Kristallen. Wurden solche Proben im Lichtbogen umgeschmolzen, so konnte nur noch eine graduelle Umwandlung im Magnetfeld beobachtet werden. Die Streuung bei reinem Vanadium von etwa 200 Oersted ist umso weniger verständlich, als die zugehörigen kritischen Temperaturen innerhalb

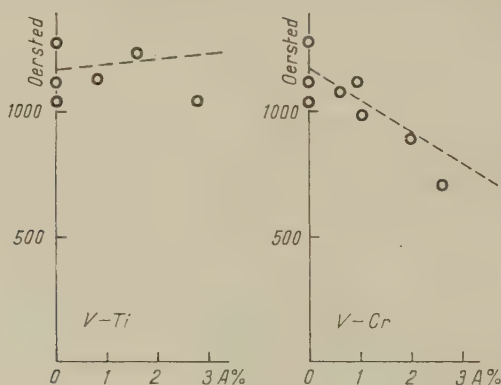


Fig. 15

 H_0 für V-Ti und V-Cr

Die Neigung der gestrichelten Geraden entspricht der Annahme $\gamma = \text{const.}$

einiger Hundertstel Grad praktisch identisch waren und die H_0 -Werte tiefer liegen als die den kalorimetrischen Messungen entsprechenden⁴⁰⁾.

Demgegenüber liessen die nach der Form geeigneten Proben eine genaue Messung der Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes zu. In Fig. 16 sind die reduzierten Grössen in der Weise aufgetragen, dass eine dem GORTER-CASIMIR-Modell*) entsprechende quadratische Abhängigkeit eine Gerade ergibt. Die Abweichungen hiervon, $1 - (T/T_c)^2 - H_c/H_0$, waren im Maximum 0,04 bis 0,05. Dies entspricht der von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER¹⁾ geforderten Temperaturabhängigkeit. Die Extrapolation von H_c für $T \rightarrow 0$ bot mindestens für Vanadium keine

*) Siehe z. B. D. SHOENBERG, Superconductivity, p. 56 ff.⁴⁸⁾.

Schwierigkeit, da leicht reduzierte Temperaturen bis 0,23 erreicht werden. Die untersuchten Mischkristalle mit Cr und Co ($< 1\%$) zeigten keine signifikante Änderung dieser Temperaturabhängigkeit. Insbesondere liessen sich daraus noch keine Anzeichen einer Phasenumwandlung erster Ordnung auch für $H = 0$ feststellen, wie dies BALTENSPERGER^{2) 49)} nach seinem Modell erwartet.

Vergleichende Diskussion der kritischen Temperaturen

Nachdem die Messungen von MATTHIAS *et al.*¹⁴⁾ an Lanthan-Legierungen einen den Resultaten dieser Arbeit qualitativ ähnlichen Verlauf der kritischen Temperaturen ergaben, drängt sich in erster Linie ein Vergleich mit jenen Werten auf. Die Legierungen des Lanthans mit seltenen Erden zeigen eine, der Konzentration proportionale, starke Erniedrigung der kritischen Temperatur. Der grösste Effekt wird mit dem

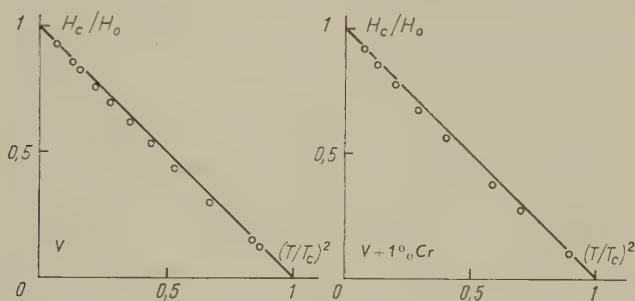


Fig. 16

Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder
Die Gerade entspricht $H_c/H_0 = 1 - (T/T_c)^2$

Einbau von Gadolinium beobachtet, wobei dieses Metall unter den seltenen Erden den höchsten Spin aufweist. Allerdings ist die Situation bei den seltenen Erden insofern einfacher zu beurteilen, als hier die Elektronenkonfiguration im Kristallverband, im Gegensatz zu den Übergangselementen, eindeutig feststeht. Die Elektronenzahlen der inneren 4f-Schalen bleiben sogar in chemischen Verbindungen gegenüber den freien Atomen vielfach unverändert.

Berechnet man beispielsweise in den beiden Fällen V-Fe und La-Gd nach dem Modell von BALTENSPERGER²⁾ aus Formel (2) die entsprechenden Austauschintegrale J , so ergeben sich die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte. Für Eisen in Vanadium wurde dabei der Spin-Anteil von dT_c/dc aus Fig. 13 entnommen. Die in (2) eingehenden Zustandsdichten sind nach der SOMMERFELD'schen Beziehung, deren Anwendbar-

keit auf Übergangsmetalle allerdings etwas fraglich ist, auf die spezifischen Elektronenwärmen zurückgeführt. Mit dem für Eisen in Vanadium postulierten Spin 1 resultieren in den beiden Fällen zwar kleine, aber durchaus vergleichbare Werte für die Austauschenergien.

Tabelle 3

	$-dT_c/dc$ °K	γ Joule Mol ⁻¹ °K ⁻²	S	J eV
V-Fe	$0,9 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^{-3}$	1	0,029
La-Gd	$5,7 \cdot 10^2$	$10 \cdot 10^{-3}$ ⁵⁰⁾	7/2	0,025

Schwierigkeiten bereitet hingegen ein Vergleich der Vanadium-Resultate mit den Beobachtungen von HILSCH *et al.* an dünnen Schichten mit magnetischen Fremdatomen. Diese Arbeiten umfassen Messungen an Zinn-, Indium-, Wismut- und Bleifilmen mit verschiedenen magnetischen Zusätzen. Durch das Kaltaufdampfen solcher Schichten wird eine starke Fehlordnung erzeugt⁷⁾, die offenbar durch die Zumischung verschiedener nichtmagnetischer Fremdmetalle wesentlich stabilisiert werden kann. Die Fehlordnung hat meistens eine höhere kritische Temperatur zur Folge, während andererseits schon sehr kleine Konzentrationen von Zusätzen gewisser Übergangsmetalle die Supraleitung zerstören. Der Einfluss einiger Metalle auf die Supraleitung von Indium-⁹⁾ und Wismutschichten¹⁰⁾ ist in Tabelle 4 zusammen mit den entsprechenden Werten für Vanadium wiedergegeben.

Tabelle 4

Supraleiter	Cr	Mn	Fe	Co
V	0,55	0,9	1,15	1,25
In	60	50	2,4	~0,07
Bi	3	14	?	

Werte von $-dT_c/dc$ (in 10^2 °K) für magnetische Zusätze

Die Diskrepanzen sind derart gross, dass für das Verhalten der Vanadium-Mischkristalle einerseits und der dünnen Schichten andererseits schwerlich derselbe Mechanismus direkt verantwortlich sein kann. Ein schlüssiger Vergleich könnte allerdings nur dann gezogen werden, wenn Experimente am selben Supraleiter nach den beiden Methoden vorlägen. Für makroskopische Mischkristalle ist dies im Falle von Zinn, Indium usw. aus metallurgischen Gründen unmöglich. Es bliebe somit nur die

Untersuchung von Vanadium- (oder eventuell Lanthan-) Schichten nach der Methode von HILSCH *et al.*, was allerdings zufolge der hohen Verdampfungstemperaturen schwierig sein dürfte. Immerhin bleibt bei diesem Vergleich zu bedenken, dass schon der Einfluss der Fehlordnung auf die kritische Temperatur bis heute unverstanden ist.

Ferromagnetismus

Die indirekte Austauschwechselwirkung von eingelagerten Ionen mit nicht verschwindendem Spin via Leitungselektronen lässt bei hinreichend tiefen Temperaturen in normalleitender Phase einen Ferromagnetismus erwarten. Derartige Systeme wurden von OWEN, BROWNE, KNIGHT und KITTEL⁵¹⁾, sowie von BALTENSPERGER²⁾ untersucht. Bei starker Verdünnung ergibt sich eine der Konzentration proportionale Curietemperatur. Lanthan-Gadolinium-Legierungen¹⁴⁾ zeigen tatsächlich oberhalb

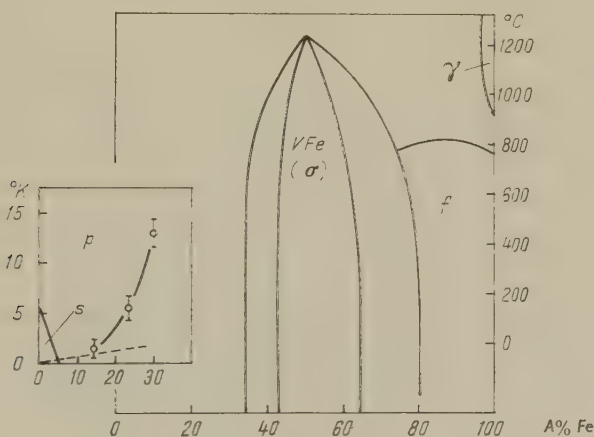


Fig. 17

Phasendiagramm Vanadium-Eisen.

f ferromagnetisch, *p* paramagnetisch, *s* supraleitend
○ Maxima der Suszeptibilität. --- siehe Text

etwa 3% Gd einen Ferromagnetismus, der mit dieser Beschreibung quantitativ verträglich ist²⁾).

In Fig. 17 ist das Phasendiagramm für Vanadium-Eisen mit den strukturellen und magnetischen Umwandlungen dargestellt. Die Curiekurve in der ungeordneten eisenreichen Phase wurde den Daten von WEVER und JELLINGHAUS³⁰⁾ entnommen, diejenigen von FALLOT⁵²⁾ weichen nur

wenig davon ab*). Auf der vanadiumreichen Seite ist einerseits das supraleitende Gebiet abgegrenzt (die kritische Temperatur verschwindet bei etwa 5% Fe) und anderseits (gestrichelt) die Gerade durch den Nullpunkt gelegt, auf der bei kleinen Konzentrationen die ferromagnetischen Curie-temperaturen erwartet würden. Unter Benützung des Wertes für das Austauschintegral aus dem Verlauf der supraleitenden kritischen Temperaturen und der Annahme $S = 1$ ergibt sich für die Eisenkonzentration c

$$T_{\text{curie}} = 6 c [^{\circ} \text{K}].$$

Einige Legierungen mit Konzentrationen, die ausserhalb des supraleitenden Bereiches liegen, wiesen oberhalb dieser Temperatur ausgeprägte Maxima der nach der Gegeninduktionsmethode beobachteten Suszeptibilität auf. Bei diesen hohen Konzentrationen wird vermutlich eine direkte Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn dominieren. Möglicherweise zeigt in Vanadium gelöstes Eisen ausserhalb der supraleitenden Phase eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten von Mangan in Kupfer^{51) 54) 55)}.

5. Schluss

An dieser Stelle liegt mir besonders daran, Herrn Professor G. BUSCH, Vorstand des Laboratoriums für Festkörperphysik an der ETH, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein grosses Interesse während der Durchführung herzlich zu danken. Äusserst wertvoll für mich waren auch viele Diskussionen mit Herrn Dr. W. BALTENSPERGER, der mich über seine theoretische Arbeit stets auf dem Laufenden hielt. Sehr verbunden bin ich ferner Herrn Professor O. GÜBELI, ETH, für mehrere colorimetrische und polarographische Analysen sowie der A.G. BROWN, BOVERI & CIE., Baden, für die kostenlose Überlassung verschiedener Geräte. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützte diese Arbeit finanziell, wofür ich ebenfalls meinen besten Dank schulde.

Literaturverzeichnis

- 1) J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- 2) W. BALTENSPERGER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 197 (1959).
- 3) W. M. LOMER und W. MARSHALL, *Phil. Mag.* **3**, 185 (1958).
- 4) B. T. MATTHIAS, *Progress in Low Temperature Physics*, C. G. Gorter ed., Vol. II, 138, Amsterdam 1957.
- 5) D. PINES, *Phys. Rev.* **109**, 280 (1958).
- 6) E. A. LYNTON, B. SERIN und M. ZUCKER, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 165 (1957).

*) Nach NEVITT und BECK⁵³⁾ ist auch die σ -Phase unterhalb 200° K ferromagnetisch.

- 7) W. BUCKEL und R. HILSCH, *Z. Physik* **131**, 420 (1952).
- 8) A. SCHERTEL, Dissertation Erlangen 1950.
- 9) W. OPITZ, *Z. Physik* **141**, 263 (1955).
- 10) N. BARTH, *Z. Physik* **142**, 58 (1955).
- 11) N. BARTH, *Z. Physik* **148**, 646 (1957).
- 12) G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 230 (1957).
- 13) B. T. MATTHIAS, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 14) B. T. MATTHIAS, H. SUHL und E. CORENZWIT, *Phys. Rev. Letters* **1**, 92 (1958).
- 15) G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 291 (1958).
- 16) G. BUSCH und J. MÜLLER, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 17) A. WEXLER und W. S. CORAK, *Phys. Rev.* **85**, 85 (1952).
- 18) S. BEATTY, *J. Metals* **4**, 987 (1952).
- 19) J. W. MARDEN und M. N. RICH, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 786 (1927).
- 20) R. K. McKECHNIE und A. U. SEYBOLT, *J. Electrochem. Soc.* **97**, 311 (1950).
- 21) I. DÖRING und J. GEILER, *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 56 (1934).
- 22) E. D. GREGORY, W. C. LILLIENDAHL und D. M. WROUGHTON, *J. Electrochem. Soc.* **98**, 395 (1951).
- 23) W. ROSTOKER, *The Metallurgy of Vanadium*, Wiley, New York (1958).
- 24) A. E. VAN ARKEL, *Metallwirtschaft* **13**, 405 (1934).
- 25) J. W. NASH, H. R. OGDEN, R. E. DURTSCHI und I. E. CAMPBELL, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 272 (1953).
- 26) K. MOLIÈRE und D. WAGNER, *Z. Elektrochemie* **61**, 65 (1957).
- 27) H. MARTENS und P. DUWEZ, *Trans. Am. Soc. Metals* **44**, 484 (1952).
- 28) W. ROSTOKER und A. YAMAMOTO, *Trans. Am. Soc. Metals* **46**, 1136 (1954).
- 29) W. B. PEARSON, J. W. CHRISTIAN und W. HUME-ROTHERY, *Nature* **167**, 110 (1951).
- 30) F. WEVER und W. JELLINGHAUS, *Mitt. K. Wilh. Inst. f. Eisenforsch. Düsseldorf* **12**, 317 (1930); **13**, 93, 143 (1931).
- 31) J. S. KASPER und R. M. WATERSTRAT, *Acta Cryst.* **9**, 289 (1956).
- 32) W. KÖSTER und H. SCHMIDT, *Z. Metallkunde* **46**, 195 (1955).
- 33) W. B. PEARSON und W. HUME-ROTHERY, *J. Inst. Metals* **80**, 641 (1951).
- 34) E. BUCHER, G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **32** (1959), demnächst.
- 35) *Reactor Handbook, Materials: General Properties*, U. S. Atomic Energy Commission, 453. New York (1955).
- 36) H. VAN DIJK und M. DURIEUX, *Physica* **22**, 760 (1956).
- 37) W. MEISSNER und H. WESTERHOFF, *Z. Physik* **87**, 206 (1934).
- 38) R. T. WEBBER, J. M. REYNOLDS und T. R. MCGUIRE, *Phys. Rev.* **76**, 293 (1949).
- 39) R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **99**, 447 (1955).
- 40) W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE und A. WEXLER, *Phys. Rev.* **102**, 656 (1956).
- 41) E. A. LYNTON und B. SERIN, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 42) C. HERRING, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
- 43) C. G. SHULL und M. K. WILKINSON, *Rev. mod. Phys.* **25**, 100 (1953).
- 44) J. MÜLLER und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 289 (1958).
- 45) B. LÜTHI und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 294 (1958).
- 46) R. J. WEISS und J. J. DE MARCO, *Rev. mod. Phys.* **30**, 59 (1958).
- 47) W. HUME-ROTHERY, P. J. BROWN, J. B. FORSYTH und W. H. TAYLOR, *Phil. Mag.* **3**, 1466 (1958).

- ⁴⁸⁾ D. SHOENBERG, Superconductivity, Cambridge University Press (1952).
 - ⁴⁹⁾ W. BALTENSPERGER, Kamerlingh Onnes Conference on Low Temperature Physics, Leiden 1958.
 - ⁵⁰⁾ A. BERMAN, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, Phys. Rev. *109*, 70 (1958).
 - ⁵¹⁾ J. OWEN, M. BROWNE, W. D. KNIGHT und C. KITTEL, Phys. Rev. *102*, 1501 (1956).
 - ⁵²⁾ M. FALLOT, Ann. de Phys. *6*, 305 (1936).
 - ⁵³⁾ M. V. NEVITT und P. A. BECK, J. Metals *7*, 669 (1955).
 - ⁵⁴⁾ J. OWEN, M. E. BROWNE, V. ARP und A. F. KIP, J. Phys. Chem. Solids *2*, 85 (1957).
 - ⁵⁵⁾ A. J. DECKER, Physica *24*, 697 (1958).
-

Hall-Effekt und Eigen-Hall-Effekt in Normal- und Supraleitern

von **R. Jaggi** und **R. Sommerhalder**

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

(18. III. 1959)

Zusammenfassung. Der Hall-Effekt (im äusseren Transversalfeld) und der Eigen-Hall-Effekt (im Eigen-Magnetfeld des Primärstromes allein) wird phänomenologisch behandelt. Für die zylinderförmige Probe wird das Hall-Potential sowohl im Innen- als auch im Aussenraum berechnet. Sondenanordnungen für Platten und Zylinder, eine Schaltung zur Messung von Hall- und Eigen-Hall-Effekt sowie eine Wechselstrom-Kompensationsmethode zur Bestimmung von Widerstand, Hall-Effekt und magnetischer Widerstandsänderung werden angegeben. Bei Zimmertemperatur ausgeführte Messungen an einem zylindrischen p -InSb-Einkristall liefern für Hall- und Eigen-Hall-Effekt übereinstimmende Resultate. Bei Heliumtemperaturen wird der Eigen-Hall-Effekt an polykristallinen Kupfer- und Quecksilberproben untersucht.

Weiter wird das Problem des Hall-Effekts in Supraleitern diskutiert. Eigene Experimente über den Hall-Effekt mit Abschirmströmen an Blei und Zinn sowie über den Eigen-Hall-Effekt an Quecksilber ergeben bis herab zu 2°K im rein supraleitenden, isothermen Zustand keine Spannungen über $1 \cdot 10^{-9} \text{V}$. Falls stationäre elektrische Felder im Innern von Supraleitern auftreten, so sind sie an deren Aussenfläche mit Hilfe von Sonden nicht beobachtbar.

I. Probenform und Anordnung der Potentialsonden bei der Messung des Hall-Effekts mit und ohne Aussenmagnetfeld

1. Einleitung

Der Hall-Effekt wird heute noch vorwiegend in derselben Weise gemessen, wie er im Jahre 1879 entdeckt wurde: An den Seiten einer rechteckigen Platte, durch die in Längsrichtung ein elektrischer Strom fliesst, wird nach Anlegen eines zur Plattenfläche senkrechten, homogenen Magnetfeldes die entstehende Hall-Spannung abgegriffen. Bei dieser konventionellen Methode können trotz ihrer Einfachheit gewisse Schwierigkeiten auftreten. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Hall-Effekt in andersartigen Anordnungen zu untersuchen, bei denen die Probe meistens Zylindersymmetrie besitzt; der Primärstrom und entsprechend das Magnetfeld können axial, radial oder zirkular gerichtet

sein. (Betr. Einzelheiten sei auf die zusammenfassenden Artikel von MEISSNER 1935 und JAN 1957 verwiesen.)

Wir haben ein ballistisches Verfahren erprobt, bei dem in einer kreisförmigen Platte durch ein zeitlich veränderliches axiales Magnetfeld ein zirkularer Primärstrom induziert wurde, wodurch eine radiale Hall-Feldstärke auftrat (BUSCH, JAGGI und BRAUNSCHWEIG 1953). Im Anschluss an diese Arbeit stiessen wir darauf, dass der Hall-Effekt auch ohne äusseres Magnetfeld prinzipiell in jedem stromdurchflossenen Leiter als Folge des Eigen-Magnetfeldes auftreten muss. Erstmals hat ROBERTS 1924 auf diese Tatsache hingewiesen und bei Zimmertemperatur Experimente mit zylindrischen Proben aus Wismut durchgeführt, die in der Mitte eine Einschnürung aufwiesen (vgl. Fig. 1d); nach seinen Angaben betrugen die gemessenen Spannungen 10 bis 30% der für reines Wismut zu erwartenden Hall-Spannungen.

Während sich ROBERTS mit einer qualitativen Bestätigung seiner Überlegungen begnügte, schien es uns wert, den Hall-Effekt infolge des Eigen-Magnetfeldes – den wir «Eigen-Hall-Effekt» genannt haben – zu einer quantitativen Messmethode auszubauen, vor allem im Hinblick auf die Anwendung bei tiefen Temperaturen. Als erstes haben wir Messungen an Wismut-Hohlzylindern durchgeführt, deren Resultat mit den auf magnetische Induktion $B = 0$ extrapolierten Literaturwerten übereinstimmen (BUSCH und JAGGI 1953, vgl. JAGGI 1959 Seite 190–193).

Des weiteren stellten wir uns die Aufgabe, an *derselben* Probe zu zeigen, dass der Eigen-Hall-Effekt den gleichen Hall-Koeffizienten liefert wie der Hall-Effekt im äusseren Magnetfeld. Wir wählen für diesen Nachweis nicht die herkömmliche plattenförmige Probe, sondern den Kreiszyylinder, da für diese Probenform hinsichtlich des Eigen-Hall-Effektes wegen der Zylindersymmetrie des Eigen-Magnetfeldes die einfachsten Verhältnisse vorliegen. Auch für die Messung des Hall-Effekts im äusseren Magnetfeld ist die Verwendung zylindrischer Proben vorteilhaft und findet immer weitere Verbreitung (vgl. z. B. MASON, HEWITT und WICK 1953, BOROVIK 1954, KOHNKE und EWALD 1956, KÖSTER und SCHÜLE 1957).

Die von der konventionellen Methode abweichende Probenform und Anordnung der Potentialsonden gab Anlass zu einer kurzen Bemerkung (JAGGI 1956), die wir im nachstehenden erweitern werden.

2. Definition des Hall-Koeffizienten

Unserer phänomenologischen Behandlung legen wir folgende Definition des Hall-Koeffizienten R zugrunde: Bedeutet \mathbf{J} die Stromdichte und \mathbf{B} die magnetische Induktion in der Probe, so setzen wir für die Hall-Feldstärke

$$\mathbf{E}_R = R \mathbf{B} \times \mathbf{J}. \quad (2.1)$$

In anisotropen Substanzen hat R Tensorcharakter, das Hall-Feld steht aber immer senkrecht zur Stromdichte. Das Ohmsche Gesetz

$$\mathbf{E}_\varrho = \varrho \mathbf{J} \quad (2.2)$$

liefert mit einem tensoriellen spezifischen Widerstand ϱ ebenfalls transversale Feldstärke-Komponenten. Deren Trennung vom Hall-Feld kann im Experiment durch Umkehr der magnetischen Induktion erfolgen. Da die Komponenten von ϱ und R gerade Funktionen von \mathbf{B} sind, so wechselt der Hall-Effekt nach Gleichung (2.1) mit \mathbf{B} sein Vorzeichen, nicht aber das Ohmsche Feld (2.2).

3. Probenform und Hall-Potential

Auf der Grundlage unserer Definition (2.1) können wir das Hall-Potential für beliebige Geometrie von Probe und Magnetfeld berechnen. Wir führen einige praktisch wichtige Fälle vor; der Einfachheit halber beschränken wir uns auf homogene, isotrope und isotherme Körper der Permeabilität $\mu \approx 1$. Diese seien vorerst in Richtung einer Symmetrieachse, in die wir die Stromdichte legen, unendlich lang, so dass wir das Ohmsche Feld (2.2) in der Rechnung nicht mitzuführen brauchen.

3.1. Konventioneller Hall-Effekt in der rechteckigen Platte

Nach der konventionellen Methode wird der Hall-Effekt an einer rechteckigen Platte der Breite $2a$ und Dicke $2b = d$ in einem homogenen Magnetfeld gemessen. Führen wir ein kartesisches Koordinatensystem (x, y, z) ein (Längskanten $x = \pm a$, $y = \pm b$), so wird mit $\mathbf{B} = (0, B_y, 0)$ und $\mathbf{J} = (0, 0, J_z)$ das Hall-Feld (2.1)

$$E_x = RB_y J_z. \quad (3.1)$$

Dieses lässt sich von einem Potential V ableiten

$$\begin{aligned} E &= -\text{grad } V, \\ V &= -E_x x + C = -RB_y J_z x + C, \end{aligned} \quad (3.2)$$

C ist eine Integrationskonstante. Die zwischen den Seitenflächen der Probe auftretende Hall-Spannung beträgt unabhängig von der Wahl des Integrations-Weges

$$V_R = 2V(a) = -2RB_y J_z a. \quad (3.3)$$

Mit dem Strom $I = J_z \cdot 2a \cdot d$ erhält man den bekannten Ausdruck

$$V_R = -RB_y I/d. \quad (3.4)$$

Das negative Vorzeichen besagt, dass bei *positivem* Hall-Koeffizienten die Probe bei $x = +a$ *negative* Ladungen trägt.

Es sei betont, dass sich bei Normalleitern das Hall-Feld in den Aussenraum der Platte fortsetzt, da in der Grenzfläche die Tangentialkomponente von \mathbf{E} und damit das Potential V stetig sein muss. Die Oberflächenwerte des Potentials lassen sich nach Gleichung (3.2) angeben. Für den Aussenraum ist ein Randwertproblem zu lösen. Ist die Lösung gefunden, so können aus dem Sprung der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung die Oberflächenladungen auf den Seitenflächen der Hall-Probe ermittelt werden. Raumladungen sind wegen der Konstanz von E_x nicht vorhanden. Wie wir anschliessend zeigen, lässt sich die vollständige Lösung des Randwertproblems in einfacher Weise für den Kreisquerschnitt angeben. Durch konforme Abbildung kann dann jeder andere Querschnitt darauf zurückgeführt werden.

3.2. Hall-Effekt im Kreiszylinder

Wir führen Zylinderkoordinaten (r, ϑ, z) ein, wobei wir ϑ von unserer bisherigen x -Achse aus zählen; der Radius des Zylinders sei a . Wieder legen wir die magnetische Induktion in die y - und die Stromdichte in die z -Richtung.

Im Innern der Probe für $r \leq a$ ist die Hall-Feldstärke gleich wie bei der Platte nach Gleichung (3.1)

$$E_x - RB_y J_z = E = \text{const}$$

und das Potential

$$V = -Ex + C,$$

oder in Zylinderkoordinate ausgedrückt

$$V = -Er \cos \vartheta + C, \quad (3.5)$$

$$E_r = E \cos \vartheta; \quad (3.6) \quad E_\vartheta = -E \sin \vartheta. \quad (3.7)$$

Für die Oberfläche $r = a$ ist das Potential

$$V(a, \vartheta) = -Ea \cos \vartheta; \quad (3.8)$$

wir normieren so, dass $C = 0$. Die Hall-Spannung zwischen den Punkten $(a, 0)$ und (a, π) beträgt

$$2V(a, 0) = -2RB_y J_z a = -\frac{2RB_y I}{\pi a}. \quad (3.9)$$

Im Aussenraum für $r > a$ ist die Lösung der Laplaceschen Potentialgleichung

$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \vartheta^2} = 0,$$

mit der unsere Randbedingung, die Stetigkeit von $V(a, \vartheta)$, zu erfüllen ist

$$V = -\frac{a^2}{r} E \cos \vartheta, \quad (3.10)$$

$$E_r = -\frac{a^2}{r^2} E \cos \vartheta, \quad (3.11) \quad E_\vartheta = -\frac{a^2}{r^2} E \sin \vartheta. \quad (3.12)$$

Wie man sieht, verläuft in der Oberfläche die Tangentialkomponente E_ϑ stetig. Der Sprung der Normalkomponente E_r (die bei $r = a$ ihr Vorzeichen wechselt) liefert die Oberflächenladungsdichte

$$\omega_a = -(\varepsilon_i + \varepsilon_a) \varepsilon_0 E \cos \vartheta, \quad (3.13)$$

wobei ε_i und ε_a die relativen Dielektrizitätskonstanten der Probe bzw. des Aussenraumes und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bedeuten. Die Gesamtladung der Probe ist Null.

3.3. Hall-Effekt im Hohlzylinder

Der Zylinder habe eine konzentrische Bohrung vom Radius b . Im Probeninnern $b \leq r \leq a$ ist das Hall-Feld E und das Potential V wie beim Vollzylinder mit der einen Änderung, dass in die Gleichungen die Stromdichte im Hohlzylinder

$$J_z = \frac{I}{\pi(a^2 - b^2)} \quad (3.14)$$

einzusetzen ist. So wird z. B. die Hall-Spannung zwischen den Punkten $(a, 0)$ und (a, π) an Stelle Gleichung (3.9)

$$2V(a, 0) = -2RB_y I \frac{a}{\pi(a^2 - b^2)}. \quad (3.15)$$

Für den Aussenraum $r > a$ können wir ebenfalls die Lösung für den Vollzylinder übernehmen. Im Hohlraum $r < b$ muss wegen der Stetigkeit von E_ϑ für $r = b$ das homogene Hall-Feld E auftreten. An der Innenfläche finden wir eine Oberflächenladungsdichte

$$\omega_b = (\varepsilon_i - \varepsilon_a) \varepsilon_0 E \cos \vartheta. \quad (3.16)$$

3.4. Eigen-Hall-Effekt im Vollzylinder

Nun betrachten wir den Hall-Effekt, der durch das Eigen-Magnetfeld des Primärstromes entsteht. Der Radius der Probe sei a , die Stromdichte $J_z = I/\pi a^2$. Der Innenradius der konzentrischen Stromrückleitung sei c .

Im Innern der Probe für $r \leq a$ beträgt das Eigen-Magnetfeld des Stromes

$$H_\vartheta = \frac{1}{2} J_z r. \quad (3.17)$$

Gemäss Gleichung (2.1) entsteht hier eine Hall-Feldstärke in radialer Richtung

$$E_r = R B_\phi J_z = \frac{1}{2} \mu_0 R J_z^2 r, \quad (3.18)$$

wenn wir die relative Permeabilität der Probe $\mu = 1$ setzen, und μ_0 die Induktionskonstante bedeutet.

Das zugehörige Potential ist unter Voraussetzung eines konstanten Hall-Koeffizienten

$$V = -\frac{1}{4} \mu_0 R J_z^2 r^2 + C. \quad (3.19)$$

Wir normieren wie üblich so, dass $C = 0$.

Für die Oberfläche $r = a$ ist das Potential

$$V(a) = -\frac{1}{4} \mu_0 R J_z^2 a^2 = -\mu_0 R \frac{I^2}{4 \pi^2 a^2} = -\mu_0 R H_a^2, \quad (3.20)$$

wobei

$$H_a = \frac{I}{2 \pi a} \quad (3.17a)$$

das Eigen-Magnetfeld in der Oberfläche ist. Die Feldstärke wird

$$E_r(a) = \frac{1}{2} \mu_0 R J_z^2 a = -2 \frac{V(a)}{a}. \quad (3.21)$$

Im Aussenraum $a \leq r \leq c$ lautet für das vorliegende rotationssymmetrische Problem die Laplacesche Differentialgleichung

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = 0;$$

deren allgemeine Lösung ist $V = A \ln r + B$.

Mit den Randbedingungen $V = V(a)$ für $r = a$ und $V = 0$ für $r = c$ wird das Potential

$$V = V(a) \ln \frac{c}{r} / \ln \frac{c}{a} \quad (3.22)$$

und die Feldstärke

$$E_r = V(a) \frac{1}{r} / \ln \frac{c}{a}. \quad (3.23)$$

Nun können wir aus den Flächendivergenzen der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} die Oberflächenladungen pro Längeneinheit bestimmen

$$\text{für } r = a \quad 2 \pi a \omega_a = \left(2 \varepsilon_i + \varepsilon_a / \ln \frac{c}{a} \right) \varepsilon_0 2 \pi V(a), \quad (3.24)$$

$$\text{für } r = c \quad 2 \pi c \omega_c = -\varepsilon_a \varepsilon_0 2 \pi V(a) / \ln \frac{c}{a}. \quad (3.25)$$

Im Innern des Zylinders haben wir eine Raumladungsdichte

$$\rho = \operatorname{div} \mathbf{D} = \varepsilon_i \varepsilon_0 \frac{1}{r} \frac{dE_r}{dr} = -\varepsilon_i \varepsilon_0 \frac{4 V(a)}{a^2} = \text{const.} \quad (3.26)$$

Die gesamte Raumladung pro Längeneinheit bestimmt sich zu

$$\varrho \pi a^2 = -\varepsilon_i \varepsilon_0 4 \pi V(a). \quad (3.27)$$

Auf der Probe sitzt also eine Ladung $\varepsilon_a \varepsilon_0 2 \pi V(a) / \ln c/a$, der eine gleich grosse von entgegengesetztem Vorzeichen auf der Rückleitung gegenübersteht. Die Anordnung, Probe samt konzentrischer Rückleitung, stellt einen Zylinderkondensator dar mit der Kapazität pro Längeneinheit

$$C/l = 2 \pi \varepsilon_a \varepsilon_0 / \ln c/a. \quad (3.28)$$

Die Hall-Spannung $V(a)$ nach Gleichung (3.20) könnten wir im Prinzip abgreifen zwischen der Achse der Probe und ihrer Oberfläche, aber auch zwischen der Probenoberfläche und der Stromrückleitung. Gerade letzteres wird für unsere Überlegungen zur Anordnung der Hall-Potentialsonden wichtig werden.

3.5. Eigen-Hall-Effekt im Hohlzylinder

Für einen Hohlzylinder vom Aussenradius a und Innenradius b ist das Eigen-Magnetfeld

$$H_\vartheta = \frac{r^2 - b^2}{2r} J_z \quad (3.29)$$

und die Eigen-Hall-Feldstärke

$$E_r = \mu_0 R \frac{r^2 - b^2}{2r} J_z^2 \quad (3.30)$$

mit der Bedeutung von J_z nach Gleichung (3.14). Damit wird die Hall-Spannung zwischen Innen- und Aussenmantel (vgl. BUSCH und JAGGI 1953)

$$V = -\mu_0 R \frac{I^2}{4\pi^2 a^2} \frac{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2 + 2\left(\frac{b}{a}\right) \ln \frac{b}{a}}{\left[1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2\right]^2}. \quad (3.31)$$

Die weitere Diskussion des Potential- und Feldverlaufs gestaltet sich wie beim Vollzylinder. Es sei nur noch erwähnt, dass V nach Gleichung (3.31) bei wachsendem b/a monoton abnimmt; geht b/a gegen 1, so nähert sich die Eigen-Hall-Spannung dem Wert

$$V_S = -\frac{1}{2} \mu_0 R \frac{I^2}{4\pi^2 a^2} = -\frac{1}{2} \mu_0 R H_a^2, \quad (3.32)$$

also der Hälfte der Spannung nach Gleichung (3.20) im Vollzylinder. Gleichung (3.32) gilt für den Fall, dass der Strom I in einer sehr dünnen Zylinderschale (wie in einem Supraleiter) fliesst.

3.6. Eigen-Hall-Effekt in der rechteckigen Platte

Die Breite der Platte sei $2a$ und ihre Dicke $2b$. Das Eigen-Magnetfeld berechnen wir nach BIOT-SAVART und erhalten für die Komponente

$$H_y = \frac{J_z}{4\pi} \left[(y+b) \ln \frac{(x+a)^2 + (y+b)^2}{(x-a)^2 + (y+b)^2} + (y-b) \ln \frac{(x-a)^2 + (y-b)^2}{(x+a)^2 + (y-b)^2} \right. \\ \left. + 2(x+a) \left\{ \operatorname{arctg} \frac{y+b}{x+a} - \operatorname{arctg} \frac{y-b}{x+a} \right\} \right. \\ \left. + 2(x-a) \left\{ \operatorname{arctg} \frac{y-b}{x-a} - \operatorname{arctg} \frac{y+b}{x-a} \right\} \right]. \quad (3.33)$$

H_x ergibt sich aus (3.33), indem man x, y, a, b ersetzt durch $-y, -x, -b, -a$. Die Eigen-Hall-Spannung zwischen den Punkten $(0, 0)$ und $(a, 0)$ wird für $\mu = 1$ und $R = \text{const}$

$$V = -\mu_0 R J_z \int_0^a H_y(x, 0) dx \\ = -\frac{\mu_0}{2\pi} R J_z^2 \left[2ab \ln \frac{4a^2 + b^2}{a^2 + b^2} + 2a^2 \left(2 \operatorname{arctg} \frac{b}{2a} - \operatorname{arctg} \frac{b}{a} \right) \right. \\ \left. + b^2 \left(\operatorname{arctg} \frac{2a}{b} - 2 \operatorname{arctg} \frac{a}{b} \right) \right]. \quad (3.34)$$

Schliesslich ergibt sich unter der Voraussetzung $b \ll a$

$$V = -\frac{\ln 4}{4\pi} \mu_0 R \frac{I^2}{4ab}. \quad (3.35)$$

4. Anordnung der Potentialsonden

Die in Fig. 1 gezeigten Sondenarrangements sind für Platten wie für Zylinder brauchbar. Bei der Messung des Hall-Effekts mit einem äusseren Magnetfeld ist ein Feld B_y senkrecht zur Zeichenebene angelegt zu denken.

4.1. *Hall-Effekt.* Gleichzeitig mit der Hall-Spannung tritt der primäre ohmsche Spannungsabfall längs der Probe auf. Damit dieser nicht mitgemessen wird, sollten zwei Hall-Sonden im Magnetfeld Null auf eine Äquipotentialfläche zu liegen kommen, was sich praktisch kaum realisieren lässt. Eine weit verbreitete Methode bedient sich der drei Sonden A' , B und C' in Fig. 1a. Mit einem gegenüber dem Probenwiderstand hochohmigen Potentiometer P wird der sogenannte «isoelektrische Punkt» festgelegt, der sich auf demselben Primärpotential wie die Sonde B befindet. Diese Methode geht unseres Wissens auf KOLÁČEK 1912

zurück, der ferner darauf hinweist, dass die Hall-Spannung auf die Hälfte abnimmt, wenn die Sonden A' und C' aus der Mitte der Probe gegen die Stromzuführungen hin verschoben werden.

Im Abschnitt 3.1 haben wir für die Platte und im Abschnitt 3.2 für den Zylinder gezeigt, dass sich die Sonden A' und C' auf dem Hall-Potential $V(a) = -RB_y J_z a$ befinden. Aus Symmetriegründen haben die Stromzuführungen das Hall-Potential Null. Während man mit den Sonden $A' B C'$ in Fig. 1a die Hall-Spannung $2V(a)$ nach Gleichung (3.4) bzw. (3.9) misst, erhält man mit den Sonden $A B C$ sowie $A'' B C''$ in Fig. 1b nur die Hälfte $V(a)$, jedoch mit dem Vorteil, dass man zwischen den Stromführungen lediglich eine einzige Sonde B benötigt.

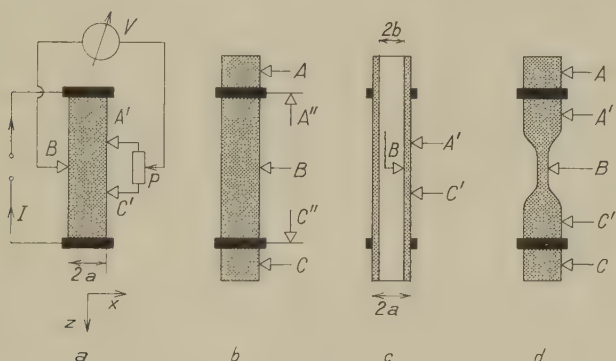


Fig. 1

Anordnung der Potentialsonden bei Hall-Effektmessungen

Da das Hall-Potential an den Stromzuführungen Null ist, wird bei endlichem Abstand derselben das Hall-Potential in der Probenmitte kleiner als das für unendlich lange Proben berechnete Potential $V(a)$. Für Platten bleibt die Abweichung unter 1%, wenn das Verhältnis Länge: Breite > 4 ist. Zur Vermeidung von Korrekturen (vgl. die Zusammenstellung neuerer Publikationen bei JAN 1957) wird man also die Probe möglichst lang machen und die benötigten Sonden nahe der Mitte anbringen.

4.2. Eigen-Hall-Effekt. Bei einem Kreiszyylinder ist der Mantel bezüglich der Eigen-Hall-Spannung eine Äquipotentialfläche, daher kann mit einer Sondenanordnung nach Fig. 1a kein Eigen-Hall-Effekt gemessen werden. ROBERTS 1924 verwendete eine rotationssymmetrische Probe nach Fig. 1d. Die Sonden A' und C' befanden sich auf je einem Zylinder von so grossem Radius, dass $V_{A'} = V_{C'} \ll V_B$. Wir arbeiteten bei unserer ersten Messung mit einem Hohlzylinder (Fig. 1c), gingen dann aber dazu über, die Sonden A und C einfach auf der Probe ausserhalb der

Stromzuführungen anzubringen (Fig. 1b). Mit den Sonden A'' und C'' auf den Stromzuführungen können sich dann Schwierigkeiten ergeben, wenn sich der Kontakt Zuführung-Probe nicht rein ohmsch verhält.

Bei der Platte könnte die Eigen-Hall-Spannung zwischen dem Mittelpunkt und dem Rand der Plattenfläche abgegriffen werden, doch ist auch hier eine Anordnung nach Fig. 1b vorzuziehen.

5. Wechselstrom als Primärstrom

5.1. Hall-Effekt. Die Hall-Spannung ist proportional dem Produkt $B \cdot I$, magnetische Induktion B und Primärstrom I können unabhängig voneinander gewählt werden. Die Verwendung von Gleich- und Wechselfeldern in Verbindung mit Gleich- und Wechselströmen wurde in vielen Abwandlungen untersucht. Reine Gleichstromverfahren sind wegen störender thermoelektrischer Effekte im Nachteil gegenüber Wechselstrommethoden; Wechselfelder wiederum erzeugen in der Probe unerwünschte Wirbelströme. Wir nehmen für unsere Experimente ein Gleichfeld sowie Wechselstrom mit einer vom Netz abweichenden Frequenz und streben an, die auftretende Hall-Wechselspannung durch Kompensation zu messen.

5.2. Eigen-Hall-Effekt. Die Eigen-Hall-Spannung ist proportional dem Quadrat des Primärstromes und daher unabhängig von der Stromrichtung. Gleichstrom kommt aus praktischen Gründen nicht in Betracht, da der ohmsche Spannungsabfall nicht von der Hall-Spannung getrennt werden kann. Wir sind daher auf die Verwendung von Wechselstrom angewiesen. Mit

$$I^2 = I_0^2 \cos^2 \omega t = I_{\text{eff}}^2 (1 + \cos 2\omega t)$$

erhalten wir z. B. beim Vollzylinder nach Gleichung (3.20) eine Gleichspannung

$$V_0 = -\mu_0 R \frac{I_{\text{eff}}^2}{4 \pi^2 a^2} \quad (5.1)$$

und gleichzeitig eine Wechselspannung von der doppelten Frequenz des Primärstromes, deren Effektivwert beträgt

$$V_{\text{eff}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_0 R \frac{I_{\text{eff}}^2}{4 \pi^2 a^2} \quad (5.2)$$

6. Schaltung zur Messung von Hall-Effekt und Eigen-Hall-Effekt

Für den Eigen-Hall-Effekt haben wir die in Fig. 2 gezeigte Schaltung entwickelt, die sich auch für Messungen nach der konventionellen Methode in einem äusseren Magnetfeld eignet.

6.1. Aufbau der Schaltung

Der Primärstrom wird von einem Niederfrequenz-Generator NF (30 Watt Leistung, Klirrfaktor $< 2\%$) geliefert, der über einen Anpassungstransformator an die Probe angeschlossen wird. Zur Einstellung des isoelektrischen Punktes dient ein Präzisions-Potentiometer P von $50\ \Omega$ Widerstand.

Als Anzeigeeinstrumente G verwenden wir einen ständig angeschlossenen Kathodenstrahl-Oszillographen mit breitbandigem Vorverstärker (Empfindlichkeit einige μVolt) und wahlweise dazu parallel geschaltet je einen Galvanometer-Verstärker für Wechsel- und Gleichspannungen.

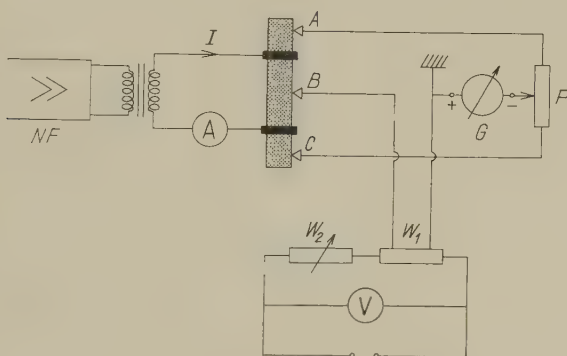


Fig. 2

Schaltung zur Messung von Hall-Effekt und Eigen-Hall-Effekt

Die volle Spannungsempfindlichkeit des Vibrationsgalvanometer-Verstärkers nach BUSCH 1954 ist besser als $1 \cdot 10^{-9}$ Volt/mm·m bei einer Bandbreite von 0,26 Hz, er ist fest auf 60 Hz abgestimmt. Die lichtelektrische Verstärkung erfolgt mit einem Photomultiplier, beim Gleichstromgalvanometer-Verstärker mit einer Silizium-Differentialphotozelle; Gleichspannungen von $1 \cdot 10^{-8}$ Volt sind mit Sicherheit nachweisbar.

Zwischen der Sonde B und der Plus-Klemme der Anzeigeeinstrumente geben wir zur Eichung bzw. Kompensation eine durch die Widerstände $W_1 = 10^{-2}\ \Omega$ und $W_2 \leq 10^5\ \Omega$ abgeschwächte Spannung.

Besondere Beachtung haben wir dem Problem der Erdung und der Einstreuung von Störspannungen geschenkt. Durch sorgfältige Verdrahtung mit abgeschirmten und verdrehten Leitungen unter Berücksichtigung der Symmetrie der Schaltung gelingt es, die Störspannungen so weit herabzusetzen, dass sie selbst bei unseren höchsten Empfindlichkeiten die Messung nicht beeinflussen.

6.2. Abgleich des isoelektrischen Punktes

6.21. *Hall-Effekt.* Der Primärstrom wird eingeschaltet und das Potentiometer P so eingestellt, dass das Instrument G keinen Ausschlag zeigt. Nach Anlegen des äusseren Magnetfeldes wird die auftretende Hall-Spannung abgelesen bzw. kompensiert. Dies wird wiederholt bei umgepoltem Magnetfeld, um eventuelle Unsymmetrien auszumitteln.

6.22. *Eigen-Hall-Effekt.* Messen wir die auftretende Gleichspannung nach Gleichung (5.1) mit unserem Gleichstromgalvanometer-Verstärker, so stellen wir den isoelektrischen Punkt mit Hilfe des Kathodenstrahl-Oszillographen grob und mit dem Vibrationsgalvanometer-Verstärker fein ein. Auf diese Weise können wir das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten einfach bestimmen; dessen Betrag erhalten wir genauer durch Messung der Wechselspannung nach Gleichung (5.2). Da der Spannungsabfall längs der Probe wegen der unvermeidlichen Harmonischen des Primärstromes exakt kompensiert werden muss, sollten im Prinzip zwei Instrumente derselben hohen Empfindlichkeit von einigen 10^{-9} Volt zur Verfügung stehen. Mit dem ersten Instrument wäre bei der Frequenz des Primärstromes der isoelektrische Punkt abzugleichen, während das zweite die Eigen-Hall-Spannung messen würde, welche die doppelte Frequenz des Primärstromes aufweist. Wenn wir aber von dieser Frequenzverdopplung Gebrauch machen, so genügt ein einziges Instrument.

Unser Vibrationsgalvanometer-Verstärker ist unveränderlich auf die Frequenz 60 Hz abgestimmt. Zur Einstellung des isoelektrischen Punktes lassen wir einen Strom von 60 Hz durch die Probe fliessen und bringen mit Hilfe des Potentiometers P den Galvanometeraussschlag auf Null. Erniedrigen wir nun die Frequenz des Primärstromes auf 30 Hz, so zeigt der Galvanometer-Verstärker die Eigen-Hall-Spannung von 60 Hz an.

7. Wechselstrom-Kompensationsmethode zur Messung von Widerstand und Hall-Effekt

7.1. Widerstandsmessung

BUSCH, KERN und WINKLER 1953 haben eine Wechselstrom-Kompensationsmethode zur Messung von Halbleiter-Widerständen angegeben. Den in jener Schaltung zur Phasenumkehr der Kompensationsspannung dienenden Spannungswandler ersetzen wir durch einen Stromwandler der Klasse 0,1. Wie Fig. 3 zeigt, durchfliesst der Meßstrom I den Widerstand W_N und die Primärwicklung des Stromwandlers ($I_{\text{primär}}$: $I_{\text{sekundär}} = i$), dessen Sekundärseite durch einen kalibrierten und mit Nonius versehenen Manganin-Schleifdraht W_N von $10^{-2} \Omega$ Gesamtwiderstand kurzgeschlossen ist. Mit der am Schleifdraht abgegriffenen

Spannung $W_N I / \ddot{u}$ wird die Spannung $W_X I$ am Widerstand kompensiert. Zeigt das Nullinstrument G den erfolgten Abgleich an, so ist unabhängig von I

$$W_X = \frac{1}{\ddot{u}} W_N. \quad (7.1)$$

Das Übersetzungsverhältnis \ddot{u} lässt sich mit käuflichen Stromwandlern in weiten Grenzen verändern. Mit unserer Anordnung messen wir Widerstände zwischen 10^{-5} und $0,5 \Omega$ mit einer Genauigkeit von einigen ‰ . Als Anzeigeeinstrumente verwenden wir die in Abschnitt 6.1 erwähnten. Die Kompensation kleiner Phasenverschiebungen erfolgt mit einer Widerstand-Kapazität-Spannungsteilung an W_N .

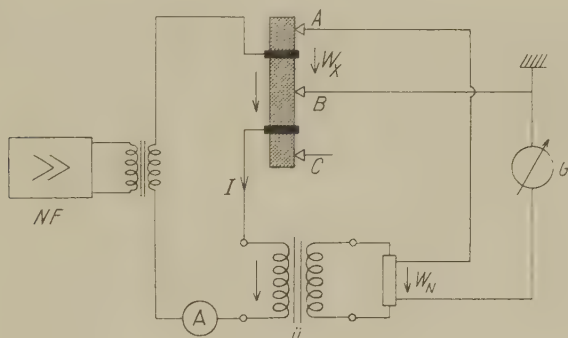


Fig. 3

Wechselstrom-Kompensations-Schaltung
zur Messung von Widerstand und Hall-Effekt

7.2. Messung von Hall-Effekt und magnetischer Widerstandsänderung

Die Schaltung nach Fig. 3 lässt sich weiter als Kompensationsmethode zur Messung von Hall-Effekt und magnetischer Widerstandsänderung benutzen. Hier genügen zwei Sonden, beispielsweise A und B .

Wir bezeichnen die entsprechend Gleichung (7.1) ermittelten Ableseungen mit A . Ohne Magnetfeld messen wir den ohmschen Widerstand $A_0 = W(0)$ zwischen den beiden Sonden. Legen wir ein transversales Magnetfeld an die Probe, so erhalten wir die Summe von Widerstand $W(B)$ und dem Verhältnis Hall-Spannung V zu Meßstrom I :

$$A_{\uparrow} = W(B) + \frac{V}{I}. \quad (7.2)$$

Polen wir das Magnetfeld um, so kehrt nur die Hall-Spannung ihr Vorzeichen:

$$A_{\downarrow} = W(B) - \frac{V}{I}. \quad (7.3)$$

Aus der Differenz von (7.2) und (7.3) erhalten wir die Hall-Spannung:

$$A_{\uparrow} - A_{\downarrow} = 2 \frac{V}{I}; \quad (7.4)$$

die Summe liefert die magnetische Widerstandsänderung:

$$\frac{A_{\uparrow} + A_{\downarrow} - 2A_0}{2A_0} = \frac{\varrho(B) - \varrho(0)}{\varrho(0)}. \quad (7.5)$$

Den bei obigen Messungen auftretenden Quotienten Hall-Spannung: Primärstrom kann man im Anschluss an PERRIER 1958 kurz als «Hall-Widerstand» bezeichnen.

8. Hinweis auf Fehlerquellen

Die Probe darf keine Inhomogenitäten (Konzentrationsunterschiede, Einschlüsse, Risse usw.) aufweisen. Die Probenform muss mit der nötigen Genauigkeit hergestellt werden, wobei die Länge möglichst gross zu wählen ist (vgl. Abschnitt 4.1). Beim Hall-Effekt haben die Sonden zwischen den Stromzuführungen in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld zu liegen, das homogen über die ganze Probe sein muss. Wegen ponderomotorischer Kräfte sind Probe und Zuleitungen starr zu befestigen. Auch wenn Wechselstrom als Primärstrom verwendet wird und damit thermoelektrische Effekte weitgehend eliminiert werden, so empfiehlt es sich, die Belastung unter 10^{-2} Watt zu halten und mit Temperaturbädern zu arbeiten. Auf induktiv und kapazitiv eingestreute Störspannungen ist zu achten. Eine hohe Symmetrisierung der Schaltung ist von grossem Nutzen.

Das Magnetfeld der Erde ist beim Hall-Effekt meist viel zu klein, um als Störung in Betracht zu kommen, andernfalls wird sein Einfluss beim Umpolen des angelegten Feldes ausgeschaltet. Beim Eigen-Hall-Effekt ruft das Erdfeld Spannungen mit der Frequenz ω des Primärstromes hervor, die beim Abgleich des isoelektrischen Punktes wegkompensiert werden, dessen Bedeutung in Abschnitt 6.2 betont wurde.

Beim Eigen-Hall-Effekt stellen insbesondere Magnetfelder der Stromzuführungen, Erwärmung der Probe und nicht-ohmsche Kontakte die gefährlichsten Fehlerquellen dar; wir verweisen auf die ausführliche Diskussion bei BUSCH und JAGGI 1953.

Eine Kontrolle der Kontakte gelingt einfach mit Hilfe des Kathodenstrahl-Oszillographen, dessen y-Platten wir ständig parallel zu unseren Galvanometern geschaltet haben. Geben wir auf die x-Platten die Primärspannung, so erhalten wir als Lissajous-Figur eine Art Parabel 3. Ordnung oder gar typische Gleichrichterkennlinien, wenn die Kontakte kein lineares Verhalten zeigen. Mit den Vibrationsgalvanometern beobachten wir dann grosse Spannungen mit der Frequenz 3ω .

9. Experimente

Aufbauend auf den bisherigen Überlegungen haben wir mit den in Abschnitt 6 und 7 erläuterten Schaltungen Experimente durchgeführt mit dem Ziel, Hall-Effekt und Eigen-Hall-Effekt an *derselben* Probe und Sondenanordnung zu vergleichen.

9.1. Zylinderförmige InSb-Probe

Wir teilen Resultate mit, die wir an einem zylindrischen *p*-Typ-InSb-Einkristall von 45 mm Länge und $(4,89 \pm 0,01)$ mm Durchmesser gewonnen haben (Achse $\parallel [111]$).

Der Kristall war aus einer Schmelze von zonengereinigtem InSb gezogen. Nach dem Rundschleifen war er zum Homogenisieren 4 Wochen bei 475°C im Vakuum getempert und abschliessend in Eiswasser abgeschreckt worden. Der in verdünntem Königswasser geätzte Kristall

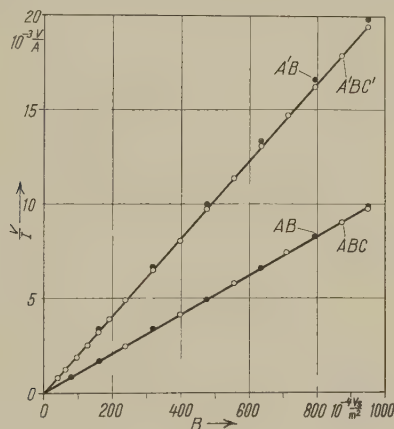


Fig. 4

Verhältnis Hall-Spannung V zu Primärstrom I als Funktion der magnetischen Induktion B für einen *p*-Typ-InSb-Einkristall bei $T = 290^\circ\text{K}$

wurde in die Kupfer-Stromzuführungen unseres symmetrisch gebauten Probenhalters mit Indium eingelötet. Die Stromzuführungen waren konzentrisch ausgebildet, so dass keine störenden Magnetfelder auftreten konnten. Die Spannungssonden aus Kupfer wurden mit Indium punktförmig angelötet; sie waren symmetrisch zur Probenmitte angebracht, wobei Induktionsflächen möglichst klein gehalten wurden.

Der Probenhalter war starr in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Dewargefäß befestigt, das in einem Solenoid Platz fand, dessen Feld im Bereich der Probe besser als $1\%_{00}$ homogen war. Bei unserer Messtempe-

ratur $T = (290,0 \pm 0,5)^\circ \text{K}$ betrug der spezifische Widerstand $\varrho(0) = (247 \pm 1) \cdot 10^{-6} \Omega \text{m}$.

9.11. *Hall-Effekt.* Fig. 4 zeigt die Messung des Hall-Effekts. Die Messpunkte, die durch leere Kreise dargestellt sind, erhielten wir mit der Schaltung nach Fig. 2 als Mittel von mehreren Spannungsmessungen bei Umpolen des jeweiligen Magnetfeldes. Wir tragen die Quotienten Hall-Spannung V : Primärstrom I auf; diese vergleichen wir mit den «Hall-Widerständen» V/I , die sich gemäss Gleichung (7.4) mit der Kompensationsschaltung nach Fig. 3 direkt ergeben (schwarz ausgefüllte Messpunkte).

Die über der magnetischen Induktion B aufgetragenen Messwerte liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf Geraden; der Hall-Koeffizient R ist also in diesem Fall für $B \leq 0,1 \text{ Vs/m}^2$ ($1 \text{ Vs/m}^2 \triangleq 10^4 \text{ Gauss}$) von B unabhängig, ebenso vom Primärstrom zwischen 5 und 150 mA. Die obere Gerade haben wir mit den Sondensystemen $A' B C'$ (vgl. Fig. 3a) bzw. $A' B$ bestimmt (die kleine systematische Abweichung der schwarzen

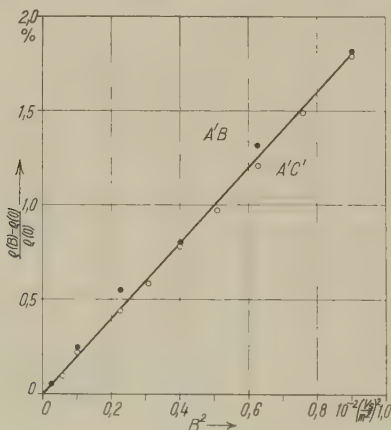


Fig. 5

Magnetische Widerstandsänderung $[\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$ als Funktion von B^2 für einen p -Typ-InSb-Einkristall bei $T = 290^\circ \text{K}$

Messpunkte rührt von einer Temperaturschwankung her). Die untere Gerade wurde mit den Sonden $A B C$ (vgl. Fig. 1b und 2) bzw. $A B$ (vgl. Fig. 3) gemessen. Wir sehen, dass unsere beiden Schaltungen übereinstimmende Resultate liefern, und dass die Hall-Spannung $2 V(a, 0)$ nach Gleichung (3.9) auf die Hälfte abnimmt, wenn die Sonden A' und C' auf das Hall-Potential Null gebracht werden. Der Hall-Koeffizient wird

mit den Sonden $A' B C'$

$$R = -(791 \pm 9) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{As},$$

mit den Sonden $A B C$ und $A B$

$$R = -(798 \pm 17) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{As}.$$

9.12. *Magnetische Widerstandsänderung.* In Fig. 5 ist die mit unserer Wechselstrom-Kompensationsschaltung nach Gleichung (7.5) mit den Sonden $A'B$ und $A'C'$ gemessene magnetische Widerstandsänderung als Funktion von B^2 aufgetragen. Für $B \leq 0,1$ Vs/m² ist in guter Näherung ein quadratisches Gesetz erfüllt

$$\frac{\varrho(B) - \varrho(0)}{\varrho(0)} = A B^2,$$

wir erhalten für die Konstante $A = 2,0$ (m²/Vs)² in grössenordnungsmässiger Übereinstimmung mit Beweglichkeitswerten.

9.13. *Eigen-Hall-Effekt.* In Fig. 6 ist die in der Schaltung nach Fig. 2 mit den Sonden $A B C$ gemessene Eigen-Hall-Spannung V_{eff} als Funktion von I_{eff}^2 aufgetragen. Durch die Messpunkte kann eine Gerade gelegt werden, damit ist die quadratische Abhängigkeit der Eigen-Hall-Spannung vom Primärstrom gemäss Gleichung (3.20) bzw. (5.2) erfüllt. Das Vorzeichen des Effekts wurde mit dem Gleichstromgalvanometer-Verstärker bestimmt. Die Auswertung ergibt einen Hall-Koeffizienten

$$R = -(768 \pm 31) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{As},$$

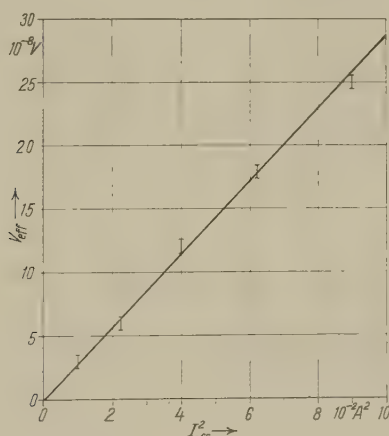


Fig. 6

Eigen-Hall-Spannung V_{eff} als Funktion von I_{eff}^2 für einen p -Typ-InSb-Einkristall bei $T = 290^\circ \text{ K}$

innerhalb der Fehlergrenzen finden wir Übereinstimmung mit den Messungen in einem äusseren Magnetfeld. Dabei möchten wir darauf hinweisen, dass die Eigen-Hall-Spannungen von max. einigen 10^{-7} Volt mit magnetischen Induktionen $B \leq 0,25 \cdot 10^{-4}$ Vs/m², also in der Grösse des Erdfeldes, erzeugt wurden. In Vergleich hierzu waren beim Hall-Effekt die Felder und damit die Hall-Spannungen um mehr als 3 Grössenordnungen höher.

9.14. Kompensation des Hall-Effekts mit dem Eigen-Hall-Effekt

Einen weiteren Beweis, dass Hall-Effekt und Eigen-Hall-Effekt äquivalent sind, können wir in einem einzigen Experiment führen. Die an den Sonden $A B C$ auftretende Hall-Spannung $V(a, 0)$ nach Gleichung (3.9) wird durch die Eigen-Hall-Spannung $V(a)$ nach Gleichung (3.20) kompensiert, wenn das äussere Magnetfeld $H_y = -I/4\pi a = -H_a/2$ ist. Wir fanden dies bei einem Versuch bestätigt, bei dem das Magnetfeld H_y in einer Helmholtz-Spule durch den Primärstrom von 30 Hz erzeugt wurde.

9.2. Eigen-Hall-Effekt in einer Kupferplatte

Wir können den Eigen-Hall-Effekt auch in Metallen mit kleinen Hall-Koeffizienten nachweisen; als Beispiel erwähnen wir Kupfer. Die Probe samt Sonden $A B C$ war aus einer Folie (Cu technisch rein, Dicke $2b = 2,25 \cdot 10^{-5}$ m, Breite $2a = 2,3 \cdot 10^{-3}$ m, Entfernung der Stromzuführungen $l = 2 \cdot 10^{-2}$ m) geschnitten. Zu diesem Versuch stand nur der Gleichstromgalvanometer-Verstärker zur Verfügung. Um messbare Ausschläge zu erhalten, mussten wir die Probe ungewöhnlich hoch belasten. Deshalb leiteten wir die Joulesche Wärme mit einem Bad von He II ab. Bei $T = 2,0^\circ \text{K}$ bestimmten wir für $I_{\text{eff}} = 50$ A eine Gleichspannung $V = + (3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$ Volt und damit nach Gleichung (3.35) einen Hall-Koeffizienten $R = - (0,51 \pm 0,08) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{As}$, der sich innerhalb der Fehlergrenzen mit den Angaben anderer Autoren deckt.

10. Folgerungen

Im voranstehenden haben wir gezeigt, dass sich die angegebenen Probenformen, Sondenanordnungen und Schaltungen zur Messung des Hall-Effektes eignen.

Der Eigen-Hall-Effekt lässt sich für quantitative Untersuchungen mit dem Vorteil verwenden, dass man ohne ein äusseres Magnetfeld auskommt. Die Einschränkung, dass die Belastung der Probe durch den Primärstrom niedrig zu halten ist, bringt keine Nachteile, wenn man darauf angewiesen ist, mit kleinen Magnetfeldern zu arbeiten, wie z. B. bei Abhängigkeit des Hall-Effekts von der magnetischen Induktion und der Bestimmung des Hall-Koeffizienten $R_{B \rightarrow 0}$ (BUSCH, JAGGI und KERN 1955; JAGGI 1957). Von Bedeutung ist der Eigen-Hall-Effekt für das Problem des Hall-Effekts in Supraleitern.

II. Der Hall-Effekt in Supraleitern

11. Historische Entwicklung

Seit der Entdeckung der Supraleitung wurde immer wieder die Frage aufgeworfen, ob unterhalb der kritischen Temperatur der Hall-Effekt auftritt, oder ob er wie der elektrische Widerstand und die thermo-elektrischen Effekte sprunghaft gegen Null geht.

Die ersten Versuche, den Hall-Effekt in Supraleitern nachzuweisen, wurden von KAMERLINGH ONNES und HOF 1914 ausgeführt. Sie arbeiteten mit einer Gleichstrommethode an runden Platten (ca. 10 mm \varnothing) aus Zinn und Blei in einem transversalen Magnetfeld. Bei 2,8 und 4,2° K konnte in einem Feld von 0,03 Vs/m² bei einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-8}$ V an beiden Substanzen keine Hall-Spannung beobachtet werden. Für supraleitendes Blei wird als obere Grenze des Hall-Koeffizienten $R_s < 6 \cdot 10^{-12}$ m³/As angegeben. In überkritischen Feldern von 0,5 und 1,13 Vs/m² war ein Hall-Effekt messbar. ONNES und HOF erklären: «Solange das Feld so klein ist, dass das Metall supraleitend bleibt, verschwindet der Hall-Effekt gleich wie der gewöhnliche Widerstand.»

Nun war zu jener Zeit noch nicht bekannt, dass ein Transversalfeld der Größenordnung 0,01 Vs/m² genügt, um das Hall-Plättchen in den *Zwischenzustand* zu bringen. Daher erlauben diese Untersuchungen keine sicheren Schlüsse auf den *rein supraleitenden Zustand*.

LORENTZ äusserte 1924 die Ansicht, dass in Supraleitern ebenso wie in Normalleitern ein elektrisches Feld der Lorentz-Kraft das Gleichgewicht hält.

Wir formulieren diese Aussage für den Fall freier Elektronen:

$$\mathbf{E} = -\mathbf{v} \times \mathbf{B} = \frac{1}{ne} \mathbf{B} \times \mathbf{J} = R \mathbf{B} \times \mathbf{J}. \quad (11.1)$$

\mathbf{E} = Elektrisches Feld, \mathbf{B} = Magnetische Induktion,
 \mathbf{J} = Stromdichte, n = Elektronenkonzentration,
 \mathbf{v} = Driftgeschwindigkeit, e = $-1,60 \cdot 10^{-19}$ As,
 $R = 1/ne$ = Hall-Koeffizient.

Demnach bestünde auch in Supraleitern trotz der hohen Leitfähigkeit ein Hall-Feld senkrecht zur Stromdichte.

HALL, der Entdecker des nach ihm benannten Effekts, hält 1933 in einer Diskussion der Messungen von ONNES und HOF das Auftreten eines Hall-Effekts in Supraleitern durchaus für möglich.

Auch bei Beachtung des Meissner-Effekts und Zugrundelegung der London-von-Laue-Theorie finden wir innerhalb einer Schicht von der Dicke der Eindringtiefe sowohl Strom als auch Magnetfeld und damit Voraussetzungen für den Hall-Effekt.

LONDON 1950, S. 70, bemerkt demgegenüber, dass die Lorentz-Kraft durch die Londonschen Spannungen kompensiert wird; seine Theorie verbietet jedes elektrostatische Feld im Supraleiter. Darauf werden wir am Schluss bei der Diskussion der Theorie von BOPP 1937 zurückkommen, der die Londonschen Gleichungen aus dem Modell einer reibungsfreien Elektronenflüssigkeit entwickelt und dabei ein elektrisches Feld im stationären Zustand ableitet. COOK 1940 zeigt, dass ein Variationsprinzip die Londonschen Gleichungen liefert, wobei sich zusätzlich dasselbe stationäre Potential wie bei BOPP ergibt, das auch GINSBURG 1951 beibehält.

PIPPARD (s. SHOENBERG 1952, S. 49) führt folgendes Argument an: Beim Anlegen eines homogenen Magnetfeldes an eine supraleitende Kugel treten die Londonschen Abschirmströme auf. Gibt es eine Hall-Spannung, so ist sie proportional zum Quadrat des Feldes (s. Gl. 12.4); ihr Betrag ist am grössten am Äquator und Null am Pol. Verbindet man diese Gebiete über einen ohmschen Widerstand, so könnte ein Strom fließen und dadurch dem statischen Magnetfeld ununterbrochen Energie entzogen werden. Dies ist unvereinbar mit dem Energiesatz, und man muss ein derart feldabhängiges Kontaktpotential annehmen, dass die Hall-Spannung exakt kompensiert wird.

LEWIS 1953 machte Experimente an einem verlängerten Sphäroid aus duktilem, polykristallinem Vanadium von 99,7% Reinheit in longitudinalen Wechselfeldern von 80 bis 800 Hz bei Temperaturen von 1,5 bis 4,2° K. Zwischen Pol und Äquator war in unterkritischen Feldern bei einer Empfindlichkeit $< 10^{-8}$ V keine Hall-Spannung nachweisbar; für supraleitendes Vanadium wird als obere Grenze des Hall-Koeffizienten $R_s < 15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{As}$ festgelegt. In einer weiteren Arbeit befasst sich LEWIS 1955 mit den bisher gegen den Hall-Effekt in Supraleitern angeführten Argumenten, von denen er keines überzeugend findet. U. a. macht er die Bemerkung, dass beim Auftreten eines Hall-Stromes in einem Aussenwiderstand das angelegte Magnetfeld vollständig in den Supraleiter eindringt; demnach wäre der Meissner-Effekt metastabil, jedoch mit einer Lebensdauer von ca. 10^{14} sec. Er vertritt ferner die Meinung, dass bei einem Zwei-Fluida-Modell die normalleitenden Elektronen den Hall-Effekt nicht zum Verschwinden bringen.

BARDEEN 1956, S. 290 erwähnt, dass in einem einfach zusammenhängenden Supraleiter kein Hall-Feld auftritt, wenn die diamagnetische Näherung LONDONS als richtig vorausgesetzt wird. Da in einem statischen Magnetfeld die Verteilung der diamagnetischen Abschirmströme eindeutig ist, so können sie nicht unter Energieabgabe an einen äusseren Kreis absterben. Dieses Argument gilt nicht für den metastabilen Strom in einem Ring ohne Fremdfeld.

12. Eigene Experimente

Bei der geschilderten Situation schien es uns möglich, einen experimentellen Beitrag zu leisten. Dank des hochempfindlichen Vibrationsgalvanometer-Verstärkers nach BUSCH 1954 sind wir in der Lage, mit einer um ca. eine Zehnerpotenz gesteigerten Empfindlichkeit noch Spannungen von $1 \cdot 10^{-9}$ V nachzuweisen.

Der Hall-Effekt infolge Abschirmströmen ist dem PIPPARD-Argument ausgesetzt. Dieses macht keine zwingende Aussage bei der Erzeugung des Hall-Effekts mit Hilfe von Leitungsströmen; die gebräuchliche Anordnung von Platten in einem Transversalfeld scheidet wegen der Gefahr des Zwischenzustandes aus.

Für das vorliegende Problem ist aber der ohne ein äusseres Magnetfeld durch das Eigen-Magnetfeld des Primärstromes entstehende Eigen-Hall-Effekt besonders geeignet. In Zylindern ist die Strom- und Feldverteilung wohldefiniert und von hoher Symmetrie. Die Eigen-Magnetfelder können im Supraleiter ohne Schwierigkeiten bis zu den kritischen Feldstärken gesteigert werden; ein unkontrolliert einsetzender Zwischenzustand kann mit Sicherheit vermieden werden. Tritt eine Hall-Spannung und ihr zufolge ein Hall-Strom in einem äusseren Widerstand auf, so wird die Leistung von der Primärstromquelle nachgeliefert. Im Prinzip könnte eine Batterie durch einen supraleitenden Kurzschluss und damit der Leitungsstrom durch den Dauerstrom in dem so entstandenen Ring ersetzt werden; doch ist der Dauerstrom als metastabil anzusehen.

12.1. Abschätzung der zu erwartenden Hall-Spannungen

Wir setzen voraus, dass im Supraleiter unter stationären Bedingungen ein Hall-Feld nach Gleichung (11.1) vorhanden ist. Sowohl für Abschirm- wie für Leitungsströme gilt die Maxwellsche Gleichung

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J}. \quad (12.1)$$

Es ist

$$\mathbf{H} \times \text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{2} \text{grad } \mathbf{H}^2 - (\mathbf{H} \text{ grad}) \mathbf{H}; \quad (12.2)$$

für dicke Supraleiter fällt das letzte Glied weg. Mit der Permeabilität $\mu = 1$ wird das Hall-Feld

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \mu_0 R_S \text{grad } \mathbf{H}^2. \quad (12.3)$$

Die Hall-Spannung zwischen zwei Punkten, an denen das Magnetfeld seine Extremwerte H_a bzw. Null besitzt, ergibt sich unabhängig von der gewählten Versuchsanordnung zu

$$V_S = -\frac{1}{2} \mu_0 R_S H_a^2. \quad (12.4)$$

Dasselbe Resultat haben wir mit Gleichung (3.32) beim Eigen-Hall-Effekt im Hohlzylinder durch den Grenzübergang zur Zylinderschale erhalten. Mit einem Wechselfeld $H_a(t) = H_a \cos \omega t$ erwarten wir eine Gleichspannung $V_S/2$ und eine Wechselspannung der doppelten Frequenz 2ω vom Effektivwert

$$V_{\text{eff}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} V_S = -\frac{1}{4\sqrt{2}} \mu_0 R_S H_a^2 = -\frac{1}{4\sqrt{2} \mu_0} R_S B_a^2. \quad (12.5)$$

Den Hall-Koeffizienten R_S schätzen wir mit der Eindringtiefe λ ab. Die Supraleitkonstante Λ ist einerseits phänomenologisch nach LONDON

$$\Lambda = \mu_0 \lambda^2, \quad (12.6)$$

andererseits nach modellmässigen Beschleunigungstheorien von BECKER, HELLER und SAUTER 1933 sowie BOPP 1937

$$\Lambda = \frac{m}{n_S e^2}, \quad m = \text{Elektronenmasse} \quad (12.7)$$

Mit Gleichung (12.6) und (12.7) erhält man die Konzentration der supraleitenden Elektronen im Giorgi-System

$$n_S = \frac{m}{e^2 \mu_0 \lambda^2} = \frac{28,3 \cdot 10^{12}}{\lambda^2} \quad (12.8)$$

und für den Hall-Koeffizienten

$$R_S = \frac{1}{n_S e} = \frac{e \mu_0 \lambda^2}{m} = -0,221 \cdot 10^6 \lambda^2. \quad (12.9)$$

Nun sind Eindringtiefe und kritisches Magnetfeld stark temperaturabhängig. Übernehmen wir für unsere Abschätzung

$$\frac{\lambda_0^2}{\lambda(T)^2} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \quad \text{und} \quad \frac{H(T)}{H_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2, \quad (12.10)$$

so bekommen wir als kritische Hall-Spannung $V(T)$, die im supraleitenden Zustand nicht überschritten werden kann

$$\frac{V(T)}{V_{S_0}} = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (12.11)$$

$V(T)$ ist Null bei der kritischen Temperatur T_c und erreicht bei $T = 0$ seinen grössten Wert V_{S_0} ; wir müssen also bei möglichst tiefen Temperaturen experimentieren.

In Tabelle 1 haben wir von einigen Supraleitern die Zahlenwerte für $T = 0$ zusammengestellt. B_0 und λ_0 entnahmen wir aus SHOENBERG 1952, S. 226 und 188. Die mit Gleichung (12.8) berechnete Zahl der supra-leitenden Elektronen pro Atom ist immer < 1 . Die nach Gleichung (12.9) abgeschätzten Hall-Koeffizienten nehmen relativ hohe Werte an, die

Tabelle 1

Erwartete Zahlenwerte für $T = 0$

Supra-leiter	Kriti-sches Magnet-feld B_0	Ein-dring-tiefe λ_0	Supra-leit-konst. A_0	Elektro-nen-konz. n_S	Elek-tronen pro Atom n_S/n_A	Hall-Koeffi-zient R_S	Hall-Span-nung V_{S_0}	Hall-Feld-stärke E_a
	$10^{-4} \frac{Vs}{m^2}$	$10^{-8} m$	$10^{-21} \frac{Vms}{A}$	$10^{28} m^{-3}$		$10^{-12} \frac{m^3}{As}$	10^{-9}	$\frac{V}{m}$
Pb	805	3,9	1,91	1,86	0,55	- 336	867	- 44,5
Hg	413	4,1	2,11	1,68	0,38	- 372	253	- 12,3
Sn	305	5,2	3,39	1,05	0,28	- 596	221	- 8,5
In	269	6,4	5,15	0,69	0,18	- 907	261	- 8,2

zugehörigen Hall-Spannungen wären von feststellbarer Grösse. In der letzten Reihe steht die Hall-Feldstärke an der Oberfläche des Supra-leiters

$$E_a = - \frac{2 V_{S_0}}{\lambda_0} \quad (12.12)$$

Auffallend ist der systematische Gang in allen Spalten ausgenommen bei der Hall-Spannung.

12.2. Hall-Effekt mit Abschirmströmen

Als Fortsetzung einer Untersuchung des Hall-Effekts mit induzierten Strömen in normalleitenden Kreisscheiben (BUSCH, JAGGI und BRAUN-SCHWEIG 1953) führten wir einige Experimente über den Hall-Effekt mit Abschirmströmen aus. In beiden Fällen müssen wir lediglich ein Magnetfeld an die Probe anlegen, ohne einen Primärstrom zuzuführen. Daher sind die Versuche einfach, sie dienen der Verbesserung unserer Apparaturen, insbesondere zum Senken des Störpegels unter $1 \cdot 10^{-9} V$.

Das Magnetfeld erzeugten wir mit einer kurzen Zylinderspule, die sich ausserhalb des Helium-Dewargefässes befand. (Spulen im Heliumbad können thermische Effekte verursachen.)

Wir verwendeten polykristallines, spektroskopisch reines Blei und Zinn. Die Blei-Probe hatte die Form eines Rotationsellipsoids (5 mm \varnothing ,

15 mm lang); eine Potentialsonde war am Äquator angebracht, eine zweite war bis zum Mittelpunkt durch eine enge Bohrung in der langen Achse geführt, die in der Spulenachse lag. Dieselbe Stellung im Magnetfeld hatte die zylinderförmige Zinn-Probe (2 mm \varnothing , 200 mm lang, abgerundete Enden); ein Kontakt befand sich 50 mm ausserhalb der Probenmitte am Ort des maximalen Magnetfeldes, der zweite am entfernteren Probenende, wo das Feld praktisch auf Null abgenommen hat.

Die Leitungen wurden mit kleinstmöglicher Induktionsfläche zum BUSCH-Vibrationsgalvanometer-Verstärker verlegt. Bei dessen fester Resonanzfrequenz von 60 Hz erzeugten wir ein Wechselfeld an der supraleitenden Probe und kompensierten die restliche Induktionsspannung mit Hilfe eines Variometers auf wenige 10^{-9} V, so dass die vom Klirr (total $< 2\%$) des Generators herrührenden Oberschwingungen die weiteren Messungen nicht beeinflussen. Beim Übergang zur Feldfrequenz 30 Hz sollte unser Messinstrument die gesuchte Hall-Spannung anzeigen. Weiter haben wir das Magnetfeld noch mit $\omega = 20$ bzw. 15 Hz erregt, um die Harmonischen mit 3ω bzw. 4ω aufzunehmen. In Fig. 7 ist eine Messung an dem Zinnzylinder dargestellt. Erst beim Erreichen der kritischen Feldstärke beobachteten wir ein sprunghaftes Einsetzen von Spannungen, die durch die Phasenumwandlung bedingt sind.

Mit den beschriebenen Anordnungen wurden unter isothermen Bedingungen im supraleitenden Zustand bis herab zu 2°K weder bei der Blei- noch bei der Zinn-Probe Hall-Spannungen über 10^{-9} V angezeigt. Gemäss Gleichung (12.5) können wir eine experimentelle obere Grenze des Hall-Koeffizienten definieren. Diese wird mit max. Feldern $B_a = 750 \cdot 10^{-4} \text{ Vs/m}^2$ bzw. $210 \cdot 10^{-4} \text{ Vs/m}^2$ für Pb $R'_S < 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{As}$ bzw. für Sn $R'_S < 16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{As}$.

12.3. Eigen-Hall-Effekt mit Leitungsströmen

Der Eigen-Hall-Effekt erfordert grössere Sorgfalt in messtechnischer Hinsicht, insbesondere weil wir der Probe im Heliumbad einen Strom zuführen müssen. Doch erhalten wir einwandfreie Resultate, wenn wir den Strom durch kleine Probenradien niedrig halten, auf gute elektrische und thermische Kontakte achten, hohe Symmetrie von Probe und Schaltung anstreben sowie Störfelder vermeiden.

Wir haben eine Probenform nach Fig. 1d gewählt, um sicher zu sein, dass die Zerstörung der Supraleitung nicht an den Stromzuführungen beginnt. Nach Vorversuchen mit Zinn arbeiteten wir mit Quecksilber in einer rotationssymmetrischen Form aus Plexiglas. Eine enge axiale Bohrung (0,44 mm \varnothing , 10 mm lang) ging nach beiden Seiten in zwei weite Hohlräume (4 mm \varnothing , 8 mm lang) über. Deren Stirnseiten waren durch

(40 mm) lange abnehmbare Messingzylinder verschlossen, die zusammen mit einem coaxialen Hohlzylinder (28 mm \varnothing) der Hin- und Rückleitung des Stromes dienten. Die Sonden A' , B und C' (sowie zwei weitere Sonden zur Widerstandsmessung in 3,5 mm Entfernung von B) wurden durch Kupferstifte (0,9 mm \varnothing) gebildet, die senkrecht zur Probenachse eingesetzt und gemeinsam mit dem Plexiglas ausgebohrt worden waren. A und C befanden sich ausserhalb der Probe auf den Stromzuführungen.

Nach dem Amalgamieren der Kontakte füllten wir mehrfach destilliertes Quecksilber in die Form und ermittelten mit Hilfe der Kompensationsschaltung nach Fig. 3 aus dem Zimmertemperatur-Widerstand und einem spezifischen Widerstand $\varrho_{20^\circ\text{C}} = 0,959 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ den Probenquerschnitt. Innerhalb 15 min wurde das Quecksilber unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt und dabei das Widerstandsverhalten verfolgt.

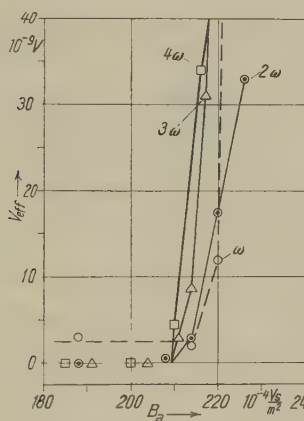


Fig. 7

Spannung V_{eff} an einem Zinn-Zylinder in einem inhomogenen Wechselfeld vom Scheitelwert B_a bei $T = 2,00^\circ\text{K}$

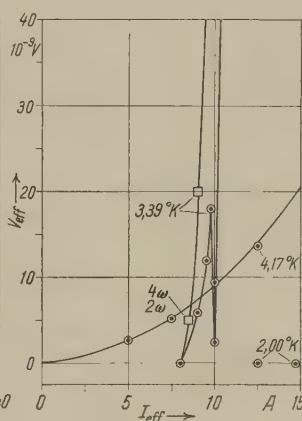


Fig. 8

Spannung V_{eff} als Funktion des Stromes I_{eff} für polykristallines Quecksilber im normal- und supra-leitenden Zustand

Mit dem auf 0°C extrapolierten Widerstand des festen Quecksilbers ergab sich für verschiedene Proben in engen Grenzen derselbe Restwiderstand $W_{4,17^\circ\text{K}}/W_{273,2^\circ\text{K}} = (1,50 \div 1,75) \cdot 10^{-3}$.

In Fig. 8 ist eine Messung des Eigen-Hall-Effektes mit der Schaltung nach Fig. 2 im normalleitenden Zustand bei $4,17^\circ\text{K}$ wiedergegeben. Wie gewohnt ist die Hall-Spannung proportional I_{eff}^2 . Wir erhalten mit den Sondensystemen $A'BC'$ und ABC den Hall-Koeffizienten $R = -2,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{As}$. Ein Effekt vergleichbarer Grösse wäre nach Tab. 1 auch im supraleitenden Zustand zu erwarten. Für $T = 3,39^\circ\text{K}$ ist das Verhalten gezeigt, wie es unterhalb des Sprungpunktes typisch ist. Wir

beobachteten keine Spannungen der doppelten Frequenz 2ω des Primärstromes, solange $I_{\text{eff}} < 8\text{ A}$ blieb; darüber traten solche Spannungen auf, wobei der isoelektrische Punkt noch abgeglichen werden konnte. Nach Durchlaufen eines Maximums wurden die Galvanometer durch einige 10^{-7} V übersteuert; der Scheitelwert des Stromes hat hier den kritischen Wert I_c erreicht, der durch die Silsbee-Hypothese gefordert wird.

Bei $I_{\text{eff}} = 8\text{ A}$ setzten aber auch Spannungen der Frequenzen 3ω und 4ω ähnlich wie in Fig. 7 ein. Ergänzende Gleich- und Wechselstrommessungen zeigten, dass sie von einem nichtlinearen Spannungsabfall längs der Probe begleitet sind, der max. 30/100 des normalen bei $4,17^\circ\text{K}$ betrug, ehe er bei 10 A steil anstieg. Bei 8 A beginnt also bereits die Phasenumwandlung; die auftretenden Effekte sind für den Zwischenzustand von Interesse.

Im rein supraleitenden, isothermen Zustand bei $2,00^\circ\text{K}$ konnten mit Gleichstrom an den Sonden A' , B und C' keine Spannungen über $1 \cdot 10^{-8}\text{ V}$ festgestellt werden; mit Wechselströmen $I_{\text{eff}} \leq 17\text{ A}$ waren an den Sondensystemen $A'B'C'$ und ABC die Spannungen der doppelten Frequenz $V_{\text{eff}} < 1 \cdot 10^{-9}\text{ V}$. Bei einem Eigen-Magnetfeld $B_a \leq 220 \cdot 10^{-4}\text{ Vs/m}^2$ ergibt sich nach Gleichung (12.5) eine experimentelle obere Grenze des Hall-Koeffizienten für Hg $R'_S < 15 \cdot 10^{-12}\text{ m}^3/\text{As}$.

Tabelle 2

Messungen des Hall-Effekts in Supraleitern

Supraleiter	Temp. T	Max. Magnetfeld B_a	Spannungsempfindlichkeit ΔV	Hall-Koeffizient R'_S	Messmethode	Literatur
	$^\circ\text{K}$	10^{-4} Vs/m^2	10^{-9} V	$10^{-12}\text{ m}^3/\text{As}$		
Pb	2,8 u. 4,2	300	50	< 6	konventionell mit Strom und Magnetfeld	ONNES und HOF 1914
V	1,5 ÷ 4,2	ca. 1000	ca. 10	< 15	mit Abschirmströmen	LEWIS 1953
Pb	2,0 ÷ 4,2	750	1	< 2	mit Abschirmströmen	diese Arbeit
Sn	2,0	210	1	< 16		
Hg	2,0 ÷ 4,1	220	1	< 15	Eigen-Hall-Effekt	diese Arbeit

Die Resultate der Messungen des Hall-Effekts in Supraleitern sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Beim Vergleich mit Tabelle 1 erkennt man, dass die abgeschätzten Koeffizienten um 1 bis 2 Grössenordnungen unterschritten wurden.

Dauerstromversuche zum Nachweis des Hall-Effekts wurden nicht ausgeführt; sie lassen wohl nur eine weitere Tieferlegung der Messgrenze erwarten.

13. Diskussion

Als Grundlage unserer Diskussion nehmen wir die Theorie von BOPP 1937, die im Supraleiter im stationären Fall ein elektrisches Feld voraussetzt. Ausführliche Erwähnung findet diese Theorie bei LONDON 1950 und LEWIS 1955; wir beschränken uns hier auf das für den Hall-Effekt wesentliche.

BOPP behandelt die supraleitenden Elektronen als reibungsfreie Flüssigkeit, für deren Bewegungsgleichung er ansetzt

$$m n_s \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \text{ grad}) \mathbf{v} \right) = n_s e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (13.1)$$

Unter Verwendung von $\mathbf{J} = ne\mathbf{v}$, Gleichung (12.2) und (12.7) erhält man

$$-\mathbf{E} + \Lambda \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \frac{\Lambda}{2 n_s e} \text{grad } \mathbf{J}^2 = \frac{\mathbf{J}}{n_s e} \times [\mathbf{B} + \Lambda \text{rot } \mathbf{J}]. \quad (13.2)$$

Bezeichnet man die eckige Klammer mit \mathbf{W} und bildet auf beiden Seiten von Gleichung (13.2) die Rotation, so wird

$$\frac{\partial \mathbf{W}}{\partial t} = \text{rot} \left(\frac{\mathbf{J}}{n_s e} \times \mathbf{W} \right). \quad (13.3)$$

Ist $\mathbf{W} = 0$ zur Zeit $t = 0$, so ist auch $\partial \mathbf{W} / \partial t = 0$ und \mathbf{W} bleibt Null für alle Zeiten. Da sich der Meissner-Effekt unabhängig von den Anfangsbedingungen einstellt, muss man setzen

$$\mathbf{W} = \mathbf{B} + \Lambda \text{rot } \mathbf{J} = 0. \quad (13.4)$$

Dies ist die 1. Londonsche Gleichung. Dann gilt aber weiter

$$\mathbf{E} = \Lambda \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \frac{\Lambda}{2 n_s e} \text{grad } \mathbf{J}^2 = \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_B, \quad (13.5)$$

was der 2. Londonschen Gleichung $\mathbf{E} = \mathbf{E}_L$ mit einem zusätzlichen Feld \mathbf{E}_B entspricht.

Wenn wir diese Ableitung verfolgen, so sehen wir, dass die mit Λ verknüpften Terme von der Beschleunigung in Gleichung (13.1) herrühren. Mit Gleichung (13.4) bedeutet die rechte Seite von Gleichung (13.2), dass die Lorentz-Kraft durch eine Trägheitskraft kompensiert wird – ganz im Sinne von LONDON –, was einen Hall-Effekt im üblichen Sinne ausschliessen würde. Doch zeigt die linke Seite von Gleichung (13.2), dass noch ein elektrisches Feld analogen Trägheitskräften das Gleichgewicht hält, das im stationären Fall für dicke Supraleiter genau gleich dem Hall-Feld nach Gleichung (12.3) ist

$$\mathbf{E}_B = \frac{m}{2e} \text{grad } \mathbf{v}^2 = \frac{\Lambda}{2n_s e} \text{grad } \mathbf{J}^2 = \frac{\mu_0}{2n_s e} \text{grad } \mathbf{H}^2. \quad (13.6)$$

Wie wir in Tabelle 1 zeigen, kann dieses Feld hohe Werte erreichen. Das Londonsche Feld \mathbf{E}_L in der Oberfläche wird von gleicher Grösse erst bei der Zyklotronfrequenz $\omega = e/m \cdot B_n$, die sich für Zinn mit dem kritischen Feld bei $T = 0$ berechnet zu $\omega = 5,36 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$. Bei solchen Frequenzen macht sich dann auch das Ohmsche Feld bemerkbar.

BOPP zeigt weiter, dass seine Theorie im Gegensatz zur Londonschen relativistisch invariant ist, was eine starke Stütze für das Feld \mathbf{E}_B darstellt. LONDON 1950 (vgl. 1938) hält es für möglich, dass die Theorie, die durch \mathbf{E}_B nichtlinear wird, eine konsequentere Elektrodynamik des Supraleiters darstellen könnte. Doch erklärt BOPP, dass das Feld \mathbf{E}_B nicht im Aussenraum beobachtbar ist. Er führt ausser Oberflächen- und Raumladungen wie im Normalleiter (vgl. Abschnitt 3) in der Oberfläche des Supraleiters noch eine elektrische Doppelschicht ein, in der das Potential von V_s auf Null springt. Diesem Potentialsprung entspricht das Pippardsche Kontaktpotential.

Unsere Versuche ergaben im rein supraleitenden, isothermen Zustand keine Spannungen über $1 \cdot 10^{-9} \text{ V}$, während solche der Grössenordnung 10^{-7} V zu erwarten wären, wenn der Hall-Effekt wie in den normalleitenden Proben mit unseren Anordnungen messbar wäre. Dieses Resultat lässt für den stationären Fall zwei Deutungen zu:

a) Ein elektrisches Feld ist im Innern des Supraleiters vorhanden, es kann aber nicht an der Aussenfläche des Supraleiters mit Hilfe von Sonden nachgewiesen werden. Man müsste weitere Konsequenzen eines derartigen Feldes experimentell überprüfen.

b) Im Innern des Supraleiters besteht kein elektrisches Feld. Dies sollte theoretisch näher begründet werden.

Aus unserer experimentellen oberen Grenze des Hall-Koeffizienten R'_S schliessen wir keinenfalls auf die Konzentration der supraleitenden Elektronen n_S . Um über n_S Aussagen machen zu können, sind wir weiterhin auf indirekte Bestimmungsmethoden angewiesen. Wir erwähnen die absolute Messung der Eindringtiefe; eine solche führen wir an Hohlkörpern durch (vgl. JAGGI und SOMMERHALDER 1958).

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. BUSCH, möchten wir auch an dieser Stelle für seine vielen wertvollen Anregungen und sein förderndes Interesse herzlich danken, ebenso Herrn Dr. J.-P. JAN für nützliche Diskussionen und Literaturhinweise. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- J. BARDEEN in S. FLUEGGE, Hdb. Physik 15, 274 (1956); Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- R. BECKER, G. HELLER und F. SAUTER, Z. Physik 85, 772 (1933).
- F. BOPP, Z. Physik 107, 623 (1937).
- E. S. BOROVIK, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 95, 485 (1954).
- G. BUSCH, Helv. Phys. Acta 27, 204 (1954).
- G. BUSCH und R. JAGGI, Z. angew. Math. Phys. 4, 425 (1953); vgl. Helv. Phys. Acta 26, 577 (1953).
- G. BUSCH, R. JAGGI und P. BRAUNSCHWEIG, Helv. Phys. Acta 26, 391 (1953).
- G. BUSCH, R. JAGGI und R. KERN, Helv. Phys. Acta 28, 452 (1955).
- G. BUSCH, R. KERN und U. WINKLER, Helv. Phys. Acta 26, 390 (1953).
- E. COOK, Phys. Rev. 58, 357 (1940).
- W. L. GINSBURG, Abhandlungen aus der sowjetischen Physik 2, 135 (1951).
- E. H. HALL, Proc. Nat. Acad. Sci. Amer. 19, 619 (1933).
- R. JAGGI, Helv. Phys. Acta 29, 201 (1956).
- R. JAGGI, Helv. Phys. Acta 30, 228 (1957).
- R. JAGGI in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II/6, 161 (1959); Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- R. JAGGI und R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta 31, 292 (1958).
- J.-P. JAN in F. SEITZ und D. TURNBULL, Solid State Physics 5, 1 (1957); Academic Press Inc. New York.
- E. E. KOHNKE und A. W. EWALD, Phys. Rev. 102, 1481 (1956).
- F. KOLÁČEK, Ann. Physik 39, 1491 (1912).
- W. KÖSTER und W. SCHÜLE, Z. Metallkde. 48, 628 (1957).
- M. VON LAUE, Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. 1949; Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- H. W. LEWIS, Phys. Rev. 92, 1149 (1953).
- H. W. LEWIS, Phys. Rev. 100, 641 (1955).
- F. LONDON, Z. Physik 108, 542 (1938).

- F. LONDON, Superfluids Vol. I (1950); Wiley New York.
- H. A. LORENTZ, Comm. Leiden Suppl. No. 50 (1924).
- W. P. MASON, W. H. HEWITT und R. F. WICK, J. Appl. Phys. 24, 166 (1953).
- W. MEISSNER in W. WIEN und F. HARMS, Hdb. Experimentalphysik 11. 2 (1935); Akad. Verlagsges. Leipzig.
- H. KAMERLINGH ONNES und K. HOF, Proc. Amsterdam 17, 520 (1914) (Comm. Leiden Nr. 142b).
- A. L. PERRIER, Helv. Phys. Acta 31, 558 (1958).
- W. VAN B. ROBERTS, Phys. Rev. 24, 532 (1924).
- D. SHOENBERG, Superconductivity, 2nd Ed. 1952; Cambridge Univ. Press.
-

Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Supraleiters und paramagnetischen Ionen*)

von Walter Baltensperger

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

(26. III. 1959)

Summary. Effects due to the exchange interaction between superconducting electrons and dissolved paramagnetic ions are studied, using the theory of BARDEEN, COOPER, and SCHRIEFFER for the electrons, and the model of HERRING for the interaction. The critical temperature of the superconductor decreases almost linearly with the concentration of the ions. The phase transition is of the first kind. In the normal state the system is ferromagnetic with a Curiepoint proportional to the concentration. The theory is compatible with the measurements of MATTHIAS, SUHL, and CORENZWIT on La alloyed with rare earths, and those of JEAN MÜLLER on V with transition metals. In a range of concentrations the superconductor, having disordered ionspins, makes a transition into a normal ferromagnetic phase at low temperatures. This will not happen, if the superconductor has a spin susceptibility in accordance to the measurements of REIF, because this allows an ordering of the spins.

1. Einleitung

Die nachstehenden *experimentellen* Tatsachen zeigen, dass eine Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Supraleiters und eingelagerten paramagnetischen Ionen besteht.

Ferromagnetische und *antiferromagnetische* Metalle werden nicht supraleitend. Nach PINES¹⁾ und WONSOWSKIJ und SWIRSKIJ²⁾ ist dies eine Folge der Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Elektronen der teilweise gefüllten inneren Schalen. Das Übergangsmetall Vanadium ist supraleitend; die 3d-Schalen seiner Atome sind nach den Messungen der Neutronenstreuung von WILKINSON und SHULL³⁾ leer.

BUCKEL und HILSCH⁴⁾, OPITZ⁵⁾ und BARTH⁶⁾ fanden, dass supraleitende *Filme* von Sn, In oder Bi, die auf kalter Unterlage zusammen mit Bruchteilen eines Atomprozentes von Fe, Cr oder Mn aufgedampft wurden, stark erniedrigte Sprungtemperaturen haben.

MATTHIAS, SUHL und CORENZWIT⁷⁾ untersuchten *Legierungen* zwischen dem Supraleiter Lanthan und *seltenen Erden*. Die Sprungpunkte der Proben verringern sich linear mit der Konzentration, wobei die Abnahme

*) Auszug aus einer Habilitationsschrift, welche in der Bibliothek der ETH eingesehen werden kann.

vom Spin der gelösten Ionen und nicht von deren magnetischem Moment abhängt. (Siehe Fig. 7). Proben mit mehr als 2,5% Gd sind normalleitend ferromagnetisch (Fig. 8). Analoge Messungen⁸⁾ wurden an Legierungen zwischen dem Supraleiter CeRu_2 und PrRu_2 oder GdRu_2 durchgeführt.

BUSCH und JEAN MÜLLER⁹⁻¹¹⁾ lösten *Übergangsmetalle* und Cu in Vanadium. Bei Cr, Mn, Fe, Co und Ni lässt die Abnahme des Sprungpunktes auf eine Spinwechselwirkung schliessen. An normalleitenden V-Fe-Legierungen wurde die Spinsuszeptibilität gemessen, die als Funktion der Temperatur ein Maximum aufweist.

Eine *theoretische Beschreibung* dieser Effekte wird sich auf die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den eingelagerten Ionen stützen. In einer früheren Mitteilung¹²⁾ wurde deren Einfluss auf die Supraleitung im Rahmen der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER¹³⁾ bei idealisierten Annahmen über die Anordnung der Ionen behandelt. HERRING¹⁴⁾ entwarf ein Modell, das die ungeordnete Verteilung der Ionen berücksichtigt und führte seine Theorie bis zu einer Abschätzung der Differenz der Energieänderungen von Normal- und Supraleiter im Grundzustand. ANDERSON und LEGVOLD¹⁵⁾ suchten die Abnahme der Sprungtemperatur durch einen Zusatz zum effektiven Potential V der Theorie von B. C. S.¹³⁾ darzustellen, der aber nach SUHL und MATTHIAS¹⁶⁾ nicht für den grossen Effekt verantwortlich sein kann.

In dieser Arbeit wird das Modell von HERRING nach der Störungstheorie von B. C. S. ausgewertet. Daraus ergeben sich die Abnahme des Sprungpunktes, die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes und die Übergangswärme an der Phasengrenze. Eine ferromagnetische Ordnung der Ionenspins nach dem Modell von ZENER¹⁷⁾ und OWEN, BROWNE, KNIGHT und KITTEL¹⁸⁾ tritt im Normalleiter auf, nicht aber im Supraleiter. Die Berechnung der Grenze zwischen dem supraleitenden und dem normalleitend ferromagnetischen Gebiet vervollständigt das Phasendiagramm. Die betrachteten Störungen führen zu wesentlich verschiedenen Ergebnissen, wenn der Spinsuszeptibilität des Supraleiters nicht die Theorie von B. C. S., sondern die Messresultate von REIF¹⁹⁾ zugrundegelegt werden.

2. Grössenordnungen verschiedener Wechselwirkungen

In einem freien Atom oder Ion, dessen teilweise gefüllte innere Schale einen Spin S und dessen Valenzschale einen Spin s tragen, richtet die *Austauschwechselwirkung*, welche sich durch einen Energieterm $-J(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S})$ darstellen lässt, die Spins im Grundzustand parallel. Aus der Energieanregung zum antiparallelen Zustand $\Delta E = Js(2S + 1)$ (es sei $s \leq S$)

ergibt sich für das Beispiel eines freien Fe^{+} -Ions nach spektroskopischen Daten ($\Delta E = 0,99$ eV, $S = 2$, $s = \frac{1}{2}$) für J den Wert $J = 0,39$ eV. Nach ZENER²⁰⁾ wird im Metall infolge der Kompression der Atome J grösser. Die Austauschwechselwirkung eingelagerter Ionen auf die Leitungselektronen kann deshalb selbst bei Verdünnungen 10^{-4} im Gebiet der Heliumtemperaturen einen Einfluss ausüben.

Um die Bedeutung der *magnetischen Wechselwirkung* für die Supraleitung abzuschätzen weist BARTH⁶⁾ darauf hin, dass die Energie des Magnetfeldes eingelagerter Ionen schon bei einer Konzentration 10^{-4} von der Grössenordnung der Differenz der freien Energien der normalen und supraleitenden Phase ist. Im supraleitenden Zustand wird jedoch nur das Feld, welches weiter als die Eindringtiefe λ von einer Quelle entfernt ist, wesentlich abgeschirmt, so dass nur dieses in die Bilanz der freien Energien eingeht. An einem Ortspunkt stammt das unterdrückte Feld von den Quellen, welche ausserhalb einer Kugel vom Radius λ liegen. Für parallel gerichtete Momente wäre sein Wert $H = (1/3) H_s$, wo $1/3$ den Lorentzschen Faktor und H_s das Sättigungsfeld darstellt. Für eine Eisenkonzentration von 3% würde $H = (1/3) \cdot 0,03 \cdot 23000$ Gauss = 230 Gauss vergleichbar mit kritischen Feldern. Wenn die Momente ungeordnet sind, wird H jedoch vernachlässigbar klein.

3. Darstellung der Austauschwechselwirkung für Ungeordnete Ionen

Das nachfolgende Modell stammt von HERRING¹⁴⁾. Für die Leitungselektronen bilden die Ionen ein spinabhängiges Potential, das durch räumliche δ -Funktionen idealisiert wird. (Fig. 1.)

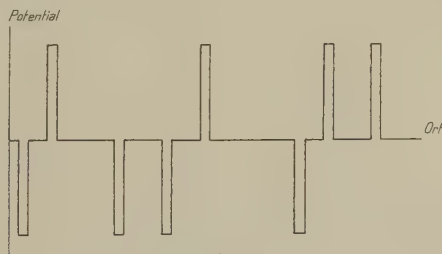


Fig. 1

Potential für ein Leitungselektron von gegebenem Spin.

$$-\sum_i \sum_c J\Omega_0 (\mathbf{s}_c \cdot \mathbf{S}_i) \delta(\mathbf{r}_c - \mathbf{R}_i) \quad (1)$$

$\mathbf{s}_c, \mathbf{r}_c$ = Spin und Ort des Leitungselektrons c ,
 $\mathbf{S}_i, \mathbf{R}_i$ = Spin und Ort des Ions i ,
 Ω_0 = Atomvolumen = V/N .

Das Potential wird nach FOURIER analysiert

$$\frac{1}{2} J \Omega_0 \sum_i \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{F}_{\mathbf{q}} e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (2)$$

$$\mathbf{F}_{\mathbf{q}} = \frac{J}{2N} \sum_i \mathbf{S}_i e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (3)$$

$$|\mathbf{F}_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{J^2}{4N^2} \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i) + \frac{J^2}{4N^2} \sum_{i \neq j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}. \quad (4)$$

Für $q \neq 0$ und ungeordnete Positionen und Spins wird im Mittel der zweite Term vernachlässigbar. Im ersten Term wird $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i) = S(S+1)$ gesetzt. Sei N_I die Zahl der eingelagerten Ionen, so ist

$$|\mathbf{F}_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{J^2 N_I}{4N^2} S(S+1). \quad (5)$$

Falls aber die Ionenspins eine ferromagnetische Ordnung enthalten, so wird der Term $q = 0$

$$\mathbf{F}_0 = \frac{J}{2N} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (6)$$

also, wenn $N_F S$ ($N_F \leq N_I$) den resultierenden Gesamtspin darstellt

$$|\mathbf{F}_0|^2 = (J/2N)^2 N_F S(N_F S + 1) = (J N_F S/2N)^2. \quad (7)$$

In (5) wirken die Ionen einzeln, in (7) kooperativ. Der ferromagnetische Term (7) wurde von FRÖHLICH und NABARRO²¹⁾ behandelt.

In der Wechselwirkung $H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{q}} H_{\mathbf{q}}$ können die einzelnen Terme

$$H_{\mathbf{q}} = -2 \int \psi^*(\mathbf{r}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{q}}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

unabhängig voneinander berücksichtigt werden, da die Phasen der $\mathbf{F}_{\mathbf{q}}$ inkohärent sind.

Mit einer Entwicklung des Feldoperators $\psi(\mathbf{r})$ nach Blochwellen

$$\psi(\mathbf{r}) = V^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \eta_{\sigma} \quad (9)$$

und der Näherung $u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = u_{\mathbf{k}}$ wird

$$H_{\mathbf{q}} = -|\mathbf{F}_{\mathbf{q}}| \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\downarrow} + c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}) \quad (10)$$

wenn die Quantisierungsrichtungsrichtung z senkrecht zu \mathbf{F}_q (x -Richtung) gewählt wird, oder

$$H_q = -|\mathbf{F}_q| \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}\downarrow}) \quad (11)$$

wenn \mathbf{F}_q in die z -Richtung gelegt wird.

4. Einfluss der ungeordneten Ionen auf den Phasenübergang des Supraleiters

Die Leitungselektronen passen sich der Störung (1) an, wobei sich die Energie verringert. Im supraleitenden Zustand besitzt das Elektronensystem eine erhöhte Steifheit, so dass die Energieabnahme im Normalzustand überwiegt, wodurch das Phasengleichgewicht verschoben wird.

Im Normalzustand ist die Störenergie in 2. Ordnung

$$\Delta_q E^n = 2|\mathbf{F}_q|^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (12)$$

wobei $f_{\mathbf{k}}$ die Fermiverteilung bedeutet. Die Summe über alle \mathbf{q} divergiert als Folge der unrealistischen δ -Funktionen. Für den Supraleiter divergiert die Störenergie in gleicher Weise, da für grosse Anregungen Normal- und Supraleiter sich nicht unterscheiden. In der Differenz $\Delta(E^n - E^s)$ werden die unrealistischen \mathbf{q} eliminiert. Sie wurde von HERRING für den Grundzustand abgeschätzt.

Eine Störungsrechnung kann nach den Angaben von B. C. S. durchgeführt werden. In der Wechselwirkung

$$H_{int} = -|\mathbf{F}_q| \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (c_{\mathbf{k}'\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\downarrow} + c_{\mathbf{k}'\downarrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}) \quad (13)$$

bildet die Summe über die 2. Glieder den Ausdruck

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}'\uparrow}) \quad (14)$$

worin Terme, welche auf die Kohärenz von $\mathbf{k}\uparrow$, $-\mathbf{k}\downarrow$ empfindlich sind, zusammengefasst werden. Die Summe über die ersten Glieder ist gleich gross. Nach B. C. S. Tabelle II und Formeln 4.19, 4.21 und 4.22 ist die Störenergie in 2. Ordnung

$$\Delta E^s = -|\mathbf{F}_q|^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} L(\varepsilon, \varepsilon') \quad (15)$$

wobei in $L(\varepsilon, \varepsilon')$ das untere Vorzeichen zu nehmen ist. Dasselbe Resultat

folgt auch aus (11). Die Differenz der Störenergie in Normal- und Supraleiter wird

$$\Delta(E^n - E^s) = -v_0^2 |\mathbf{F}_q|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon d\varepsilon' \left[\frac{f(\varepsilon') - f(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon'} - L(\varepsilon, \varepsilon') \right] \quad (16)$$

wo v_0 die Niveaudichte an der Fermigrenze bedeutet. Nach B. C. S. Appendix C ist

$$\Delta(E^n - E^s) = -\pi^2 |\mathbf{F}_q|^2 v_0^2 \varepsilon_0(T) T \hbar \left(\frac{\varepsilon_0(T)}{2 k T} \right) \quad (17)$$

worin $\varepsilon_0(T)$ die Energielücke darstellt.

Eine dimensionslose Gleichung entsteht durch Division mit der ungestörten Energiedifferenz zwischen Normal- und Supraleiter im Grundzustand.

$$(E^n - E^s)_0 = \frac{1}{2} \cdot 1,75 v_0 \varepsilon_0(0) k T_c(0) \quad (18)$$

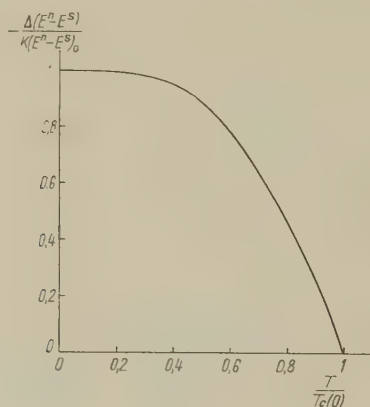


Fig. 2

Temperaturabhängigkeit der Differenz der Störenergien, welche durch die ungeordneten Ionen im normalen und supraleitenden Zustand verursacht werden.

$T_c(0)$ = Sprungpunkt des ungestörten Materials.

$$\frac{\Delta(E^n - E^s)}{(E^n - E^s)_0} = -K \frac{\varepsilon_0(T)}{\varepsilon_0(0)} T \hbar \left(\frac{\varepsilon_0(T)}{2 k T} \right). \quad (19)$$

K ist die dimensionslose Kopplungskonstante

$$K = \frac{\pi^2 J^2 S(S+1) v_0 N_I}{3,50 k T_c(0) N^2}. \quad (20)$$

$\Delta(E^n - E^s)$ ist als Funktion der Temperatur in Fig. 2 aufgetragen.

Die Differenz der ungestörten freien Energien

$$F^n(T, 0) - F^s(T, 0) = H_c^2(T, 0)/8\pi \tag{21}$$

lässt sich aus B. C. S. Fig. 2 entnehmen. Im gestörten Material ist

$$F^n(T, K) - F^s(T, K) = F^n(T, 0) - F^s(T, 0) + \Delta(E^n - E^s). \tag{22}$$

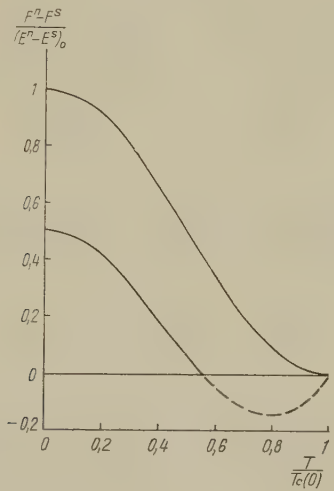


Fig. 3

Differenz der freien Energien für $K = 0$ und $K = 0,5$

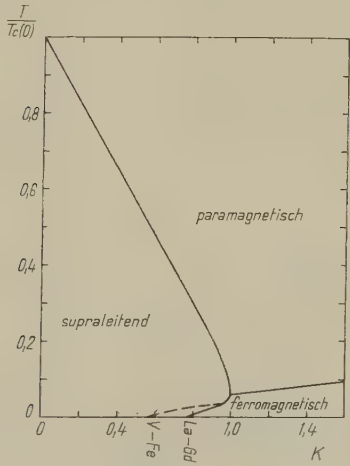


Fig. 4

Phasendiagramm. Die Grenze zwischen Supraleiter und ferromagnetischem Normalleiter ist substanzabhängig und wurde für Daten der Legierungen La-Gd und V-Fe eingetragen

Die *kritische Temperatur* $T_c(k)$ folgt aus der Bedingung

$$F^n(T_c, K) - F^s(T_c, K) = 0. \quad (23)$$

Für $T_c(K) \ll T_c(0)$ wird nach B. C. S. 3.43

$$T_c(K)/T_c(0) = 0,683 \sqrt{1-K} \quad (24)$$

während in der Grenze $T_c(K) \rightarrow T_c(0)$ (B.C.S. 3.31, 3.53)

$$T_c(K)/T_c(0) = 1 - 0,88 K. \quad (25)$$

Falls in K nur die Konzentration $C = N_I/N$ variiert, so ist die Abnahme der kritischen Temperatur im linearen Gebiet gegeben durch

$$dT_c/dC = -0,88 T_c(0) K/C \quad (26)$$

$$= -2,49 J^2 S(S+1) v_0/kN. \quad (27)$$

Die *kritischen Magnetfelder* folgen aus der Gleichung $F^n - F^s = H_c^2/8\pi$. Die Fig. 5 zeigt, dass die Form der Kurve $H_c(T, K)/H_c(T, 0)$ in Funktion von $[T/T_c(K)]^2$ sich mit K ändert, so dass also gestörte Proben das Ähnlichkeitsprinzip der Supraleiter nicht erfüllen.

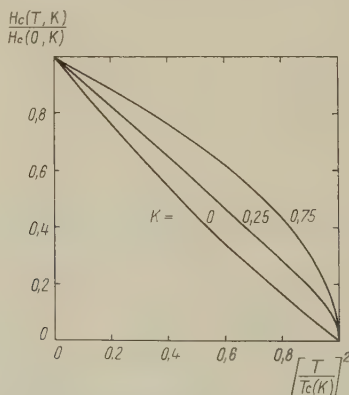


Fig. 5

Kritische Magnetfelder gestörter Supraleiter

Die *Entropiedifferenz* $S^n - S^s = -\partial/\partial T (F^n - F^s)$ wurde durch graphische Differenziation erhalten. Sie ist am Sprungpunkt endlich, so dass die Übergänge von erster Ordnung sind. Die *Energielücke* $\varepsilon_0(T)$ ist unter

dem Sprungpunkt dieselbe Temperaturfunktion, wie für das reine Material und geht beim Phasenübergang unstetig auf Null.

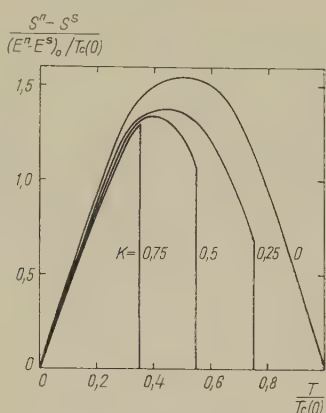


Fig. 6

Entropiedifferenzen gestörter Materialien. Der senkrechte Abfall misst die Übergangsentropie am Sprungpunkt

5. Ferromagnetische Ordnung der Ionen

Die ferromagnetische Ordnung der Ionen als Folge der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen ist insbesondere von WONSOWSKI²²⁾, FRÖHLICH und NABARRO²¹⁾, ZENER¹⁷⁾ und OWEN, BROWNE, KNIGHT und KITTEL¹⁸⁾ beschrieben worden. Nach (8) wirkt die Fourierkomponente \mathbf{F}_0 auf die Elektronenspins in gleicher Weise, wie ein Magnetfeld $\mathbf{H} = -\mathbf{F}_0/\mu_B$. Sei χ die Spinsuszeptibilität der Elektronen, so führt die Ordnung der Ionen zu einer Energieverminderung

$$E_F = -\frac{1}{2} \chi H^2 = -\frac{\chi F_0^2}{2\mu_B^2} = -\frac{\chi J^2 S^2 N_F^2}{8\mu_B^2 N^2}. \quad (28)$$

Auf die Ionenspins wirkt ein WEISS'sches Feld $-\partial E_F/\partial(N_F S) = \chi J^2 S N_F/4\mu_B^2 N^2$, so dass die Polarisierung der Ionen sich aus

$$\frac{N_F}{N_I} = B_S \left(\frac{\chi J^2 S^2 N_F}{\mu_B^2 4 N^2 k T} \right) \quad (29)$$

ergibt, wo B_S die Brillouinfunktion bedeutet. Die Polarisierung verschwindet bei der Curietemperatur

$$\Theta = \frac{\chi J^2 S(S+1) N_I}{12\mu_B^2 k N^2}. \quad (30)$$

Im *Normalleiter* beträgt die Pauli Spinsuszeptibilität $\chi = 2 \mu_B^2 \nu_0$, so dass

$$\Theta^n = \frac{\nu_0 J^2 S(S+1) N_I}{6 k N^2} . \quad (31)$$

In Funktion von K wird

$$\Theta^n / T_c(0) = (1,75/3 \pi^2) K = 0,059 K . \quad (32)$$

In einem *Supraleiter nach der Theorie von B.C.S.* ist für χ^s die von YOSIDA²³⁾ berechnete Temperaturfunktion einzusetzen. Da stets $\chi^s / \chi^n \leq T / T_c(0)$ und $K < 1$, folgt für den Curiepunkt

$$\Theta^s = (\chi^s / \chi^n) 0,059 K T_c(0) \quad (33)$$

für jede Temperatur T

$$\Theta^s < 0,059 T . \quad (34)$$

Es tritt also kein Ferromagnetismus auf.

6. Der Phasenübergang Supraleiter – ferromagnetischer Normalleiter

Die Phasengrenze T_u wird durch die Gleichheit der freien Energien bestimmt.

$$F^n(T_u, K) - F^s(T_u, K) + E_F^n - T_u [S_F - k N_I \ln(2S+1)] = 0 \quad (35)$$

$E_F^n = -\nu_0 J^2 S^2 N_F^2 / 4 N^2 =$ Energie der ferromagnetischen Ordnung im Normalleiter,

$S_F =$ Entropie der geordneten Ionen im Normalleiter,

$k N_I \ln(2S+1) =$ Entropie der ungeordneten Ionen.

Nach (18), (19) und (22) wird $T_u = 0$ für einen Wert K_0 der Kopplungskonstanten, wo

$$K_0 = \frac{1}{1+a} \quad a = \frac{N_I S}{\pi^2 1,75 k T_c(0) \nu_0 (S+1)} . \quad (36)$$

Wenn die Niveaudichte mit Hilfe der Sommerfeldrelation

$$\gamma = 2 \pi^2 k^2 \nu_0 / 3$$

durch die spezifische Wärme der Elektronen ausgedrückt wird, entsteht der Ausdruck

$$K_0 = \frac{\sqrt{1+4b}-1}{2b} \quad b = - \frac{0,335 k N S}{(dT_c/dC) \gamma (S+1)} . \quad (37)$$

Die Tangente an die Phasengrenze für $T = 0$ wird durch das Gleichgewicht in $K_0 + dK, dT$ bestimmt.

$$\frac{d(T_u/T_c(0))}{dK} = \frac{1,75 (1 + 2a) S}{2\pi^2 a (S+1) \ln(2S+1)} \quad (38)$$

Tabelle I

Phasengrenze und deren Tangente für $T = 0$ nach Daten der Legierungen
La-Gd und V-Fe

	$\frac{dT_c}{dC}$ (°K)	γ $\left(\frac{\text{Joule}}{\text{Mol } ^\circ\text{K}^2}\right)$	S	b	a	K_0	$\frac{d(T_u/T_c(0))}{dK}$
La-Gd	$-5,1 \cdot 10^2$	$10 \cdot 10^{-3}$	7/2	0,42	0,32	0,76	0,17
V-Fe	$-1,15 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^{-3}$	1	1,3	0,75	0,56	0,13

Für Fe in V ist die Konzentration bei K_0 ca. $C = 3\%$, so dass eine direkte Kopplung zwischen benachbart liegenden Ionen bereits einen Einfluss hat. Ein Fe-Ion ist mit der Wahrscheinlichkeit $W = (1 - C)^8 = 0,8$ frei von Fe-Nachbarn. Falls nächste Nachbarn antiferromagnetisch gekoppelt sind, erreicht die ferromagnetische Polarisation für $T = 0$ nur den Wert $N_F/N_I = W$. Die Energie E_F^n und der Parameter b multiplizieren sich mit W^2 ; die Phasengrenze erreicht $T = 0$ bei $K'_0 = 0,66$.

Die Phasengrenze T_u hat mit $T_c(K)$ und $\Theta(K)$ einen Punkt gemeinsam, in welchem die freien Energien der drei Phasen gleich sind. Die Tangente an das supraleitende Gebiet ist im Dreiphasenpunkt stetig; der Curiepunkt stellt ja einen Phasenübergang zweiter Ordnung dar, so dass der Ferromagnetismus in der Nähe der Curietemperatur nur quadratische Zusätze zur freien Energie liefert.

Die *Übergangsentropie* im Dreiphasenpunkt ist

$$S^n - S^s = \gamma T_3, \quad (39)$$

da das supraleitende Elektronensystem für $T_3 = 0,059 T_c(0)$ angenähert entropiefrei ist, während die Entropie des Ionensystems sich beim Übergang nicht ändert. In T_3 geht beim Abkühlen der Normalleiter in den Supraleiter über. Für Temperaturen $T \ll T_3$ hat der Supraleiter infolge der ungeordneten Ionenspins die höhere Entropie.

$$S^n - S^s = -k N_I \ln(2S+1). \quad (40)$$

Diesmal geht das System beim Abkühlen aus dem supraleitenden in den normalleitend ferromagnetischen Zustand über.

Tabelle II

Übergangsentropien an den Endpunkten der Phasengrenze Supraleiter – ferromagnetischer Normalleiter

	T_3	$S^n - S^s$ $T \ll T_3$	$S^n - S^s$ $T = T_3$
	° K	Joule/Mol ° K	
La-Gd	0,34	$3 \cdot 10^{-3}$	- 0,13
V-Fe	0,31	$3 \cdot 10^{-3}$	- 0,21

Für $T \ll \Theta(K) = 0,050 K T_c(0)$ ist das kritische Magnetfeld kleiner als in Fig. 5 eingetragen ist, da die freie Energie des Normalleiters durch die ferromagnetische Ordnung reduziert wird. An der Phasengrenze T_u ist $H_c = 0$.

7. Supraleiter mit der Spinsuszeptibilität nach Reif

Bisher wurde der Supraleiter nach der Theorie von B.C.S. beschrieben. Diese steht jedoch im Widerspruch zu den Messungen der Knight-Verschiebung von REIF¹⁹⁾, nach welchen die Spinsuszeptibilität des Supraleiters für $T \ll T_c(0)$ den Wert

$$\chi^{s'} \approx \frac{2}{3} \chi^n \quad (41)$$

annimmt. HEINE und PIPPARD²⁴⁾ schlagen vor, dass die Theorie entsprechende Änderungen erfahren soll. Die hier untersuchten Effekte sind empfindlich auf solche Modifikationen, was aus den folgenden Überlegungen hervorgeht.

a) Wenn in einer geänderten Theorie der Supraleitung der Operator H_0 (10) für $q = 0$ zu einer Störenergie (28) mit $\chi = \chi^{s'}$ anstatt χ^s führt, so ist zu erwarten, dass auch der Operator $H_{\text{int}} = \sum_q H_q$ zu einer vergrößerten Störung Anlass gibt. Es bedarf dann einer stärkeren Einwirkung um denselben Wert für die Differenz $\downarrow(E^n - E^s)$ zu erreichen.

b) Der Supraleiter selbst gestattet einen Ferromagnetismus mit einer Curietemperatur

$$\Theta' \approx \frac{2}{3} 0,059 K T_c(0) = 0,04 K T_c(0). \quad (42)$$

Die Magnetfelder der Ionen werden durch die Supraströme abgeschirmt ausser in Randschichten von der Grösse der Eindringtiefe. In der spezifischen Wärme tritt aber die rasche Abnahme der Spinentropie unter dem Curiepunkt zutage.

c) Für $T \ll \Theta'$ sind demnach die Ionen sowohl im supraleitenden wie auch im normalleitenden Zustand der Leitungselektronen geordnet. Da folglich die Entropiedifferenz zwischen den beiden Phasen verschwindet, wird die Tangente an die Phasengrenze in diesem Temperaturbereich senkrecht. Die starke Einschiebung des normalleitenden Gebietes unter das supraleitende im Phasendiagramm tritt nicht auf.

8. Vergleich mit experimentellen Resultaten

a) Nach (27) wird eine Abnahme der kritischen Temperatur proportional $S(S+1)$ erwartet. Eine solche Abnahme ist in Fig. 7 zusammen mit den Messwerten von MATTHIAS *et al.*⁷⁾ dargestellt. Der Vergleich setzt allerdings die Konstanz von J für alle seltenen Erden voraus.

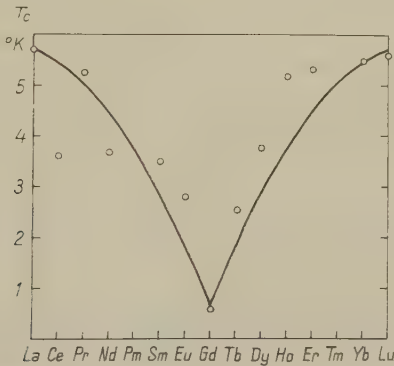


Fig. 7

Vergleich der experimentellen Abnahme des Sprungpunktes für 1% Zulegierung seltener Erden zu La mit der Kurve $cS(S+1)$, wo c der Abnahme bei Gd angepasst ist

b) Fig. 8 zeigt die von MATTHIAS *et al.* an La-Gd-Legierungen gemessenen Sprung- und Curietemperaturen zusammen mit der theoretischen Kurve. Eine grobe Verträglichkeit ist vorhanden, wenn auch der starke Anstieg von Θ für 10% Gd nicht erklärt ist. JEAN MÜLLER findet bei den Legierungen von Vanadium mit Übergangsmetallen ebenfalls einen linearen Abfall von T_c mit der Konzentration. Für die normalleitenden V-Fe-Proben sind die Konzentrationen so gross, dass die Mehrzahl der

Fe-Ionen wieder ein Fe-Ion unter den nächsten Nachbarn hat. Die Proben zeigen nicht ein eindeutig ferromagnetisches Verhalten.

c) Aus (27) und der nach der Sommerfeldrelation bestimmten Niveaudichte ergeben sich für J die experimentellen Werte 0,025 eV für La-Gd und 0,03 eV für V-Fe. Sie sind eine Grössenordnung kleiner als die spektroskopischen Werte.

d) Ebenso geringe $s-d$ -Austauschenergien wurden von OWEN *et al.*^{18) 25)} an Cu-Mn-Legierungen festgestellt. Die theoretischen Arbeiten von RUDERMAN und KITTEL²⁶⁾, KASUYA²⁷⁾, YOSIDA²⁸⁾ und PRATT²⁹⁾ lassen

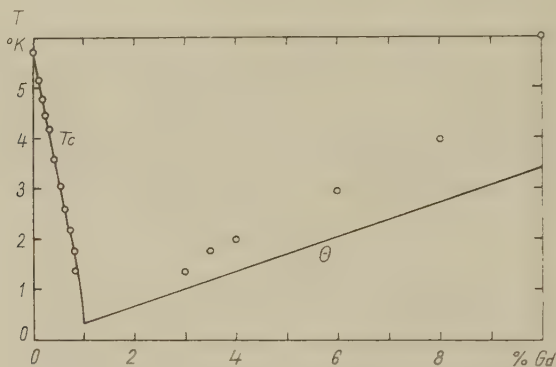


Fig. 8

Vergleich der experimentellen Sprung- und Curietemperaturen von La-Gd-Legierungen nach MATTHIAS *et al.* mit der theoretischen Kurve. Die theoretische Anfangstangente von T_c wurde an die Messpunkte angepasst.

die Gültigkeit der Formel (30) für die Curietemperatur zweifelhaft erscheinen, da das zugrundeliegende Modell in zweierlei Hinsicht unvollständig ist. Erstens sind bei der Frage der Stabilität geordneter Spinverteilungen neben der ferromagnetischen Anordnung (7) auch andere in Betracht zu ziehen. Zweitens genügt es für die Störungsrechnungen nicht, nur die angeregten Zustände des Systems der Leitungselektronen zu betrachten. Es sind auch solche zu berücksichtigen, bei denen die eingelagerten Ionen Elektronen aus dem System der Leitungselektronen aufgenommen oder an dieses abgegeben haben. Nach PRATT kann dieser Super-Austausch zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen zueinander naheliegenden Ionen führen, welche der ferromagnetischen Ordnung entgegenwirkt und für diese eine verringerte Austauschenergie vortäuscht. In Hinblick auf diese theoretischen Schwierigkeiten dürfte es verfrüht sein aus der groben Übereinstimmung von Fig. 8 auf

die Gültigkeit der Supraleitungstheorie in der Fassung von B.C.S. zu schliessen.

e) Im Temperaturbereich, in welchem Ordnungsprobleme für die Spins auftreten, ergeben die beiden Formulierungen der Supraleitungstheorie qualitativ unterschiedliche Resultate: die B.C.S.-Theorie führt zu einem Übergang aus dem supraleitenden Zustand mit ungeordneten Ionenspins in eine geordnete normalleitende Phase; die Reif-Heine-Pippard-Version hingegen ermöglicht einen Ordnungs-Unordnungsübergang innerhalb der supraleitenden Phase*).

Herrn Prof. Dr. GEORG BUSCH bin ich für sein ständiges reges Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Eine wesentliche Hilfe in allen Stadien der Arbeit stellten die Diskussionen mit Herrn Dr. JEAN MÜLLER dar, in welchen er mich insbesondere über den Gang seiner Experimente unterrichtete. Dem Verein zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der Festkörperphysik an der ETH spreche ich für die Bereitstellung finanzieller Mittel, welche diese Arbeit ermöglicht haben, meinen Dank aus.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ D. PINES, *Phys. Rev.* **109**, 280 (1958).
- ²⁾ S. W. WONSOWSKIJ, M. S. SWIRSKIJ, *Dokladi Akad. Nauk* **122**, 204 (1958).
- ³⁾ M. K. WILKINSON, C. G. SHULL, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 100 (1953).
- ⁴⁾ W. BUCKEL, R. HILSCH, *Z. f. Physik* **138**, 109 (1954).
- ⁵⁾ W. OPITZ, *Z. f. Physik* **141**, 263 (1955).
- ⁶⁾ N. BARTH, *Z. f. Physik* **142**, 58 (1955).
- ⁷⁾ B. T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT, *Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958*; *Phys. Rev. Lett.* **1**, 92 (1958).
- ⁸⁾ B. T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 449 (1958).
- ⁹⁾ JEAN MÜLLER, *Tagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft, Romont, Mai 1958*.
- ¹⁰⁾ G. BUSCH, JEAN MÜLLER, *Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958*.
- ¹¹⁾ JEAN MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 141, (1959).
- ¹²⁾ W. BALTENSPERGER, *Tagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft, Romont, Mai 1958*; *Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958*.
- ¹³⁾ J. BARDEEN, L. N. COOPER, J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- ¹⁴⁾ C. HERRING, *Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958*.
- ¹⁵⁾ G. S. ANDERSON, S. LEGVOLD, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 322 (1958).
- ¹⁶⁾ H. SUHL, B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 5 (1959).
- ¹⁷⁾ C. ZENER, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- ¹⁸⁾ J. OWEN, M. BROWNE, W. D. KNIGHT, C. KITTEL, *Phys. Rev.* **102**, 1501 (1956).

*) Dr. J. OLSEN führte freundlicherweise ein Experiment durch, bei welchem eine von JEAN MÜLLER hergestellte V Fe-Legierung, deren Sprungpunkt bei 1,5° K liegt, auf 0,25° K abgekühlt wurde. Es zeigte sich keine Umwandlung in den Normalzustand. Nach der theoretischen Abschätzung, welche später vorlag, kann eine solche allerdings erst bei ca. 0,15° K erwartet werden.

- ¹⁹⁾ F. REIF, Phys. Rev. *106*, 208 (1957).
 - ²⁰⁾ C. ZENER, Phys. Rev. *83*, 299 (1951).
 - ²¹⁾ H. FRÖHLICH, F. R. N. NABARRO, Proc. Phys. Soc. (London) *A 175*, 382 (1940).
 - ²²⁾ S. W. WONSOWSKI, J. Phys. (USSR) *10*, 468 (1946).
 - ²³⁾ K. YOSIDA, Phys. Rev. *110*, 769 (1958).
 - ²⁴⁾ V. HEINE, A. B. PIPPARD, Phil. Mag. *3*, 1046 (1958).
 - ²⁵⁾ J. OWEN, M. E. BROWNE, V. ARP, A. F. KIP, J. Phys. Chem. Solids *2*, 85 (1957).
 - ²⁶⁾ M. A. RUDERMAN, C. KITTEL, Phys. Rev. *96*, 99 (1954).
 - ²⁷⁾ T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys. Japan *16*, 54 (1956).
 - ²⁸⁾ K. YOSIDA, Phys. Rev. *106*, 893 (1957).
 - ²⁹⁾ G. W. PRATT, JR., Phys. Rev. *106*, 53 (1957); Phys. Rev. *108*, 1233 (1957).
-

Étude des gerbes pénétrantes produites par les rayons cosmiques dans le lithium et observées avec une chambre de Wilson ^{a)}

par M. Gribi ^{b)}, F. Heinrich ^{c)}, H. Loeliger, J. M. Pictet ^{d)}, A. Rytz, H. Wäffler ^{e)}, et M. Walter ^{f)}

(Institut de Physique de l'Université de Zurich)

(22. IV. 1959)

Summary. The interactions in lithium of high energy charged cosmic ray particles have been studied by means of a Wilson cloud chamber, which was set up at the Jungfraujoch Research Station, 11350 ft. above sea level. The lithium target was located close above the chamber, which contained three gold plates.

The results obtained from the analysis of 197 lithium showers are described. The integral distribution of the multiplicity n of the charged secondaries has been extracted, corrected approximately to take into account the selective effects introduced by the triggering counter system and plotted. The development through the chamber plates of the electron cascades created by the disintegration photons of neutral π mesons has been studied for 96 showers. It was always possible to separate the cascades belonging to different disintegration photons. We were thus able to estimate an average energy per neutral π meson. The total energy E_{π_0} of the neutral π meson component has been measured for each shower and the integral distribution of these values plotted. The average energy \bar{E}_{π_0} has been determined for each multiplicity n and conversely, the average multiplicities n corresponding to different energy groups E_{π_0} ; the resulting distributions have been drawn. The absorption and interactions of the shower secondaries in the chamber plates have also been studied. Finally, the frequency of emission of V^0 particles in showers created in a lithium target has been compared with the corresponding value measured with an aluminium target.

The multiplicity and energy distributions were analysed from two points of view: the plural theory and the multiple theory of meson production. The model proposed by the first theory has been developed and found to be in good agreement with the results. A comparison with the second theory was found difficult because of the large fluctuations that it predicts, and no argument could be found to support it over the first theory.

The characteristics of the showers observed in this experiment, with a target located outside the chamber, were found to be very similar to those observed in other experiments where the target was located inside the chamber. It should therefore be possible, by using a setup similar to ours but with a liquid hydrogen target, to obtain definitive arguments for one or the other of the two theories of meson production.

a) Un compte rendu plus détaillé de ce travail peut être trouvé dans la thèse de doctorat présentée par J.-M. Pictet à l'Université de Zurich, 1958.

b) maintenant chez Trueb-Täuber, Zurich.

c) maintenant à l'École Polytechnique Fédérale.

d) maintenant chez Réacteur S.A., Würenlingen.

e) maintenant au Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

f) maintenant professeur à l'École cantonale de Winterthur.

Introduction

Nous décrivons dans ce travail une expérience effectuée avec une chambre de Wilson et ayant pour but d'étudier les interactions nucléaires provoquées par les particules chargées de haute énergie du rayonnement cosmique dans une cible de lithium située au-dessus de la chambre. Les appareils ont été installés à la station de recherche du Jungfraujoch (3450 m) où tous les résultats analysés ici ont été obtenus.

Le chapitre premier contient une description du dispositif expérimental ainsi que de la méthode employée pour la projection et l'analyse des photographies.

Les caractéristiques des gerbes du lithium enregistrées sont décrites au chapitre 2 où une méthode permettant de corriger les distributions de multiplicité en tenant compte des effets sélectifs inhérents aux chambres de Wilson est développée. Une comparaison est également faite avec certains résultats que nous avons obtenus en utilisant une cible d'aluminium, concernant, en particulier, l'émission de particules V^0 .

Une analyse de la composante π^0 des gerbes du lithium est exposée au chapitre 3. La théorie des cascades d'électrons y est appliquée pour permettre les déterminations d'énergie des cascades d'origine mésonique se développant dans notre chambre.

Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à l'étude des gerbes du lithium selon les points de vue des théories de production plurale et multiple. Les interactions nucléaires créées dans les éléments légers doivent être les plus favorables pour permettre de différencier ces deux types de production, et une décision univoque devrait pouvoir être prise dans le cas de l'hydrogène. Il faudrait alors utiliser de l'hydrogène liquide pour avoir une concentration de matière suffisante et par conséquent la cible devrait être située à l'extérieur de la chambre.

Nous avons choisi un élément solide, le lithium, se rapprochant le plus possible de l'hydrogène et avons placé la cible au-dessus de la chambre de Wilson; nos caractéristiques d'observations peuvent donc être utilisées comme mesure de comparaison pour une expérience avec de l'hydrogène liquide.

1. Méthode expérimentale

1.1. Description du dispositif

Le dispositif est représenté schématiquement sur la figure 1, vu (plan z, y) du côté des appareils de photographie et vu (plan z, x) du côté de l'une des lampes à éclair. Les deux lampes à éclair sont symétriques par rapport au plan z, x , et la région illuminée de la chambre de Wilson, tracée en pointillé sur la figure, a une profondeur (direction x) de 20 cm.

Les dimensions intérieures de la chambre sont, respectivement, de 30 cm et 49,5 cm dans les directions x et y ; dans la direction z elles sont

de 40 cm du côté faisant face aux appareils de photographie et de 49,5 cm du côté opposé, où se trouve placée la soupape de détente. La chambre contient trois plaques en alliage d'or (75% Au; 12,5% Ag; 12,5% Cu) correspondant chacune à $9,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ et placées à une distance moyenne de 7 cm l'une de l'autre; les hauteurs moyennes des compartiments situés au-dessus de la première plaque et au-dessous de la troisième sont de 15 cm. Les plans inclinés de la chambre se coupent à une distance de

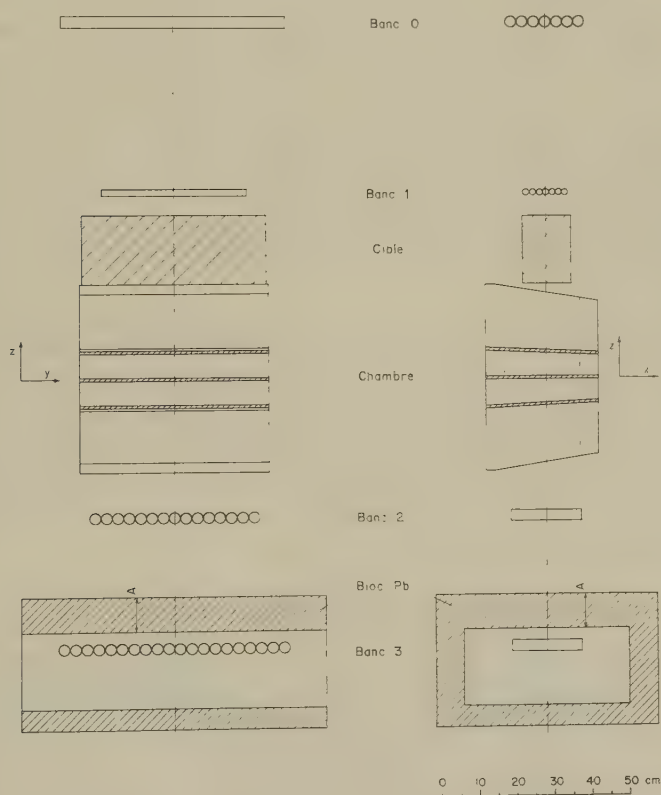


Fig. 1

Dispositif expérimental.

150 cm de l'axe vertical du dispositif des compteurs et de la cible; les objectifs des deux appareils de photographie se trouvent situés sur la ligne d'intersection de ces plans.

La cible de lithium, enfermée dans un étui étanche en fer de 0,3 mm d'épaisseur, a une hauteur de 18 cm, une profondeur de 13 cm, une lar-

geur de 48,5 cm et a sa base située à une distance moyenne de 2,4 cm de la face intérieure du toit de la chambre.

Le système des compteurs comporte quatre bancs: le banc 0 contenant 7 compteurs de 3 cm de diamètre et 56 cm de longueur sensible, le banc 1 contenant 7 compteurs de 1,7 cm de diamètre et 38 cm de longueur sensible et les bancs 2 et 3 contenant respectivement 15 et 20 compteurs de 3 cm de diamètre et 18,5 cm de longueur sensible. Une détente rapide de la chambre est déclenchée chaque fois que les nombres N des compteurs touchés remplissent les conditions: $N \geq 1$ pour le banc 0, $N = 1$ pour le banc 1, $N \geq 2$ pour le banc 2 et $N \geq 2$ pour le banc 3. Les bancs 0 et 1 définissent l'angle solide d'incidence des primaires chargés sur la cible qui est de 5,6 stéradians \cdot cm² au centre de celle-ci. Une gerbe n'est enregistrée que si elle contient deux secondaires chargés au moins traversant les bancs 2 et 3. L'écran de plomb qui entoure le banc 3 a une épaisseur de 100 g \cdot cm⁻² en sa partie supérieure A et l'épaisseur totale de matière comprise entre la cible et ce banc est ainsi d'environ 130 g \cdot cm⁻². Les secondaires déclenchant la chambre doivent donc avoir une énergie minimale de 340 MeV si ce sont des protons et de 185 MeV si ce sont des mésons π .

La chambre de Wilson est décalée de 1 cm par rapport à l'axe vertical du dispositif des compteurs et de la cible (plan zx) pour tenir compte du déplacement des traces dans la direction x pendant les détentes (voir 1.6).

Le mélange gazeux contenu dans la chambre est à surpression de 30 cm Hg et comporte, après 5 remplissages successifs, 87% d'argon, 9% d'oxygène et 4% d'air; la vapeur est formée par un mélange de 70% d'alcool éthylique et 30% d'eau distillée.

1.2. Construction de la chambre

La cible étant située en dehors de la chambre, une prolongation des traces sur l'écran de projection est nécessaire pour identifier une gerbe et déterminer son origine; cette prolongation ne peut se faire d'une façon précise que si les traces photographiées sont parfaitement rectilignes et il est indispensable d'éviter les tourbillons gazeux qui peuvent être créés au moment de la détente. Les pièces de la chambre ont été construites, pour cette raison, de façon à ne comporter, après leur assemblage les unes aux autres, aucune arête intérieure saillante. Il est également nécessaire, comme nous l'avons observé, que les inclinaisons des plans obliques de la chambre soient aussi faibles que possible; dans notre première construction, les plans inclinés se coupaient à une distance de 60 cm de l'axe du dispositif et un progrès sensible a été réalisé en augmentant cette distance à 150 cm.

Le plafond de la chambre consiste en une plaque de résine synthétique de 12 mm d'épaisseur qui offre une grande transparence aux photons (voir 3.1.); pour des raisons de construction le plancher est identique. Deux feuilles minces de bronze ont été collées sur les faces intérieures de ces deux plaques isolantes, pour être portées à un potentiel positif de 300 Volts alimentant le champ électrique de nettoyage. La première et la troisième plaque d'or de la chambre sont portées à un potentiel négatif de 300 Volts tandis que la deuxième plaque d'or est à la terre.

Le cadre qui constitue la structure de la chambre est fait d'une seule pièce en fonte de bronze, ce qui présente l'avantage de simplifier l'assemblage des cloisons; ce cadre a été étamé pour éviter des fuites dues aux porosités de la fonte.

Le piston consiste en une plaque carrée d'aluminium entourée par un cadre en caoutchouc. La face intérieure de l'aluminium a été recouverte d'un enduit («Hérésit»; Aluminium Schweisswerk AG., Schlieren) résistant à la corrosion. La course réglable du piston permet d'obtenir un rapport de détente variant de 1,04 à 1,12; le rapport généralement utilisé est de 1,09.

1.3. Soupape pour le déclenchement des détenteurs rapides de la chambre

L'analyse des photographies comporte le comptage de traces souvent très rapprochées les unes des autres; les traces doivent donc être aussi fines que possible, condition qui ne peut être réalisée que si la vitesse de recul du piston est élevée.

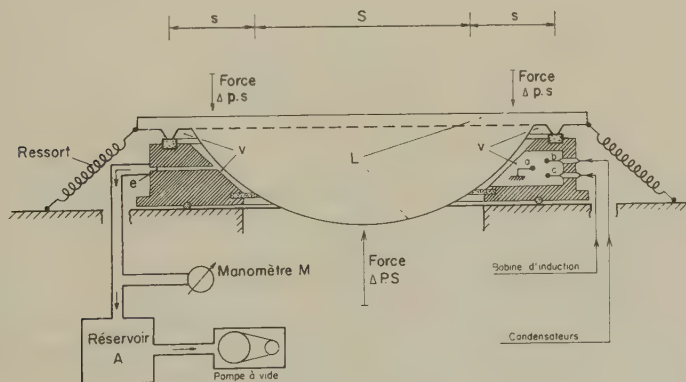


Fig. 2

Principe de construction et de fonctionnement de la soupape.

Nous avons mis au point une soupape rapide à grande ouverture dont le principe de fonctionnement, illustré par la figure 2, est une modification de celui de MEYER et STODIEK¹⁾.

Le couvercle L est en peraluminium de 2 mm d'épaisseur et a la forme d'une calotte sphérique, de 24 cm de rayon et de 4 cm de hauteur. Le volume périphérique isolé v est évacué partiellement jusqu'à une sous-pression Δp , par rapport à la pression atmosphérique de 50 cm Hg, pouvant varier entre 30 cm Hg et 40 cm Hg; la force $\Delta p \cdot s$ compense la force $\Delta P \cdot S$ exercée sur le couvercle en sens contraire par l'air à sur-pression de

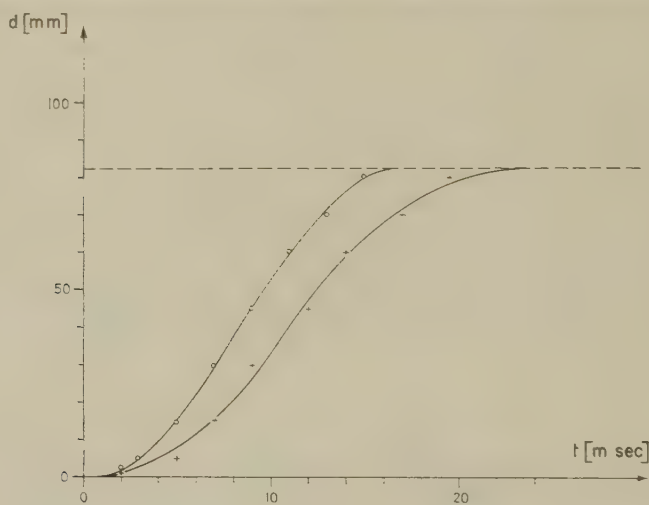


Fig. 3

Course d'ouverture du couvercle de soupape pour des couvercles pesant 950 g (+) et 525 g (o).

$\Delta P = 40$ cm Hg qui comprime le piston de la chambre. Les surfaces s et S sont respectivement de 340 cm² et 255 cm².

Trois électrodes a , b et c qui consistent en sphères de tungstène de 4 mm de diamètre, sont situées à l'intérieur du volume v ; une bobine d'induction, excitée par l'arrivée d'une impulsion du circuit de commande, provoque une décharge de faible intensité entre les électrodes a et b qui entraînent la décharge, entre a et c , d'une batterie de condensateurs de 70 μF placée sous tension de 1700 Volts. L'énergie développée, de 100 joules, augmente la pression dans le volume v de telle sorte que la force $\Delta p \cdot s$ devienne inférieure à $\Delta P \cdot S$. Le couvercle L est alors éjecté sous la pression de l'air comprimé qui s'échappe par la surface circulaire centrale dont le rayon effectif est de 8 cm; le couvercle, retenu par la traction de six ressorts, parcourt une distance de 8 à 9 cm et est ramené à sa position originale, où il ferme à nouveau le volume v .

Le réservoir A de 40 litres est relié d'une part au volume v et d'autre part à une pompe à vide; le manomètre à contacts M enclenche la pompe chaque fois que la sous-pression Δp devient inférieure à 30 cm Hg et la

déclenche quand celle-ci atteint 40 cm Hg. Pendant la durée d'ouverture de la soupape l'air extérieur pénètre dans le réservoir par un canal étroit, e , et la sous-pression Δp ne diminue que de 0,5 cm Hg.

Nous avons mesuré la course d'ouverture du couvercle de 525 g utilisé, ainsi que celle d'un couvercle d'essai de 950 g; les valeurs obtenues sont portées sur la figure 3 où t désigne le temps mis par le couvercle pour s'éloigner d'une distance d de sa position de fermeture. Le temps d'ouverture de la soupape est donné par le temps nécessaire au couvercle pour libérer une surface latérale égale à celle de l'orifice d'échappement; ce temps est de 8 msec pour le couvercle de 525 g. Le temps mis par le piston pour effectuer un recul complet a été mesuré pour un rapport d'expansion de 1,09 et trouvé égal à 12 msec.

1.4. Illumination de la chambre par les lampes à éclair (fig. 1)

La chambre est illuminée de chaque côté à travers sa vitre latérale par un tube à éclair vertical dont les électrodes, distantes l'une de l'autre de 50 cm, sont reliées aux pôles d'une batterie de condensateurs de 960 μF sous tension de 2500 Volts.

Le réflecteur placé derrière chacun des deux tubes à éclair consiste en une tôle de peraluminium fléchie de 0,8 mm d'épaisseur, 58 cm de hauteur et 40 cm de largeur dont la face réfléchissante a été polie et recouverte d'une couche d'aluminium pur. La tôle fléchie s'appuie librement, le long de ses deux hauteurs opposées, sur deux plans parallèles distants de 35 cm et prend ainsi une courbure parabolique approchée.

Pour une parabole exacte de paramètre p , ayant une source lumineuse ponctuelle au foyer, l'intensité lumineuse $J(y)$, réfléchie en un point situé à une distance y de l'axe, est donnée par la relation

$$J(y) = J_0 \frac{p^2}{p^2 + y^2}$$

où J_0 désigne l'intensité lumineuse réfléchie le long de l'axe. Une répartition d'intensité suffisamment homogène ne peut donc être obtenue que si la région du réflecteur utilisée ne s'écarte pas trop du sommet de la parabole. On peut démontrer que dans cette région la ligne élastique de la tôle fléchie se rapproche le plus d'une parabole si le rapport E^2/L^2 , du carré de la distance E séparant les côtés appuyés au carré de la largeur L de la tôle, est de l'ordre de 3/4; le paramètre de la parabole est alors égal à $E/2$. Le rapport théorique de l'intensité lumineuse $J(e)$ aux bords d'une zone à éclairer de largeur totale e , à l'intensité J_0 au centre de cette zone est dans ce cas égal à $E^2/(E^2 + e^2)$.

Les dimensions caractéristiques de nos réflecteurs sont $E = 35$ cm et $L = 40$ cm; le tube à éclair est placé dans la position F correspondant au

foyer de la parabole optimale et distante de 8,7 cm du sommet S du réflecteur. Les tubes ayant un diamètre de 8 mm, la source lumineuse n'est pas ponctuelle et le faisceau réfléchi subit de ce fait une déviation du parallélisme; nous avons construit, pour compenser cet effet, un système d'écrans de papier noir mat, formant des casiers de 4 cm de

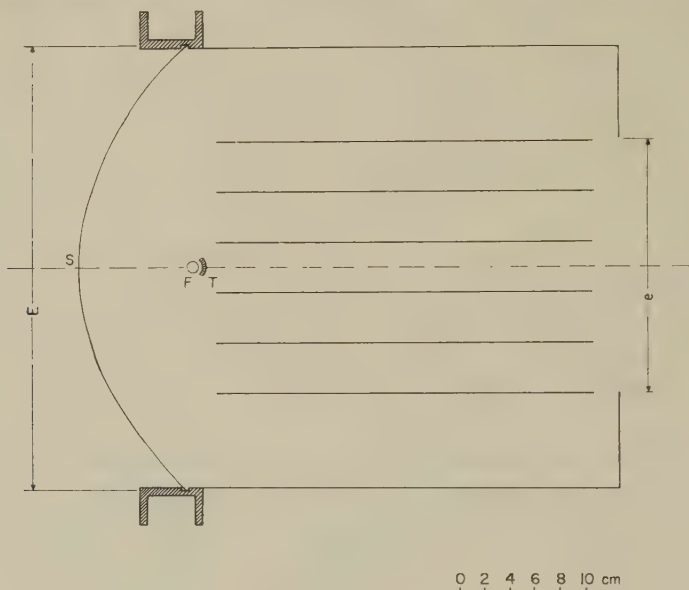


Fig. 4

Éclairage de la chambre.

largeur, 12 cm de hauteur et 30 cm de profondeur. Ce dispositif permet d'illuminer la chambre avec une homogénéité suffisante sur une profondeur $e = 20$ cm; le rapport d'intensité $J(e)/J_0$ observé est légèrement supérieur à la valeur théorique attendue de 0,75 par le fait qu'il n'est pas possible d'obtenir un parallélisme parfait du faisceau réfléchi. Un miroir semi-cylindrique T a été monté, le long de chaque tube à éclair, pour éviter l'illumination directe.

1.5. Prise des photographies (fig. 5a)

Les photographies sont prises par deux appareils ayant un objectif (Leitz-Elmar) de distance focale $f = 9,04$ cm qui peuvent renfermer chacun une bobine de 15 m d'un film non perforé de 35 mm à grande sensibilité (Ilford 5G91).

Les axes de photographie forment un angle $\varphi = 9^\circ$ avec l'axe horizontal de la chambre; l'arrangement étant symétrique par rapport à cet axe,

seule l'optique correspondant à l'un des appareils est représentée sur la figure 5a.

Chaque point situé sur le plan de focalisation S de la chambre a son image située sur le plan F du film dont l'angle d'inclinaison ε par rapport au plan L de l'objectif est de $0,57^\circ$; les distances D et d , dont les choix sont expliqués dans le paragraphe suivant, sont de 150 cm et 23,75 cm.

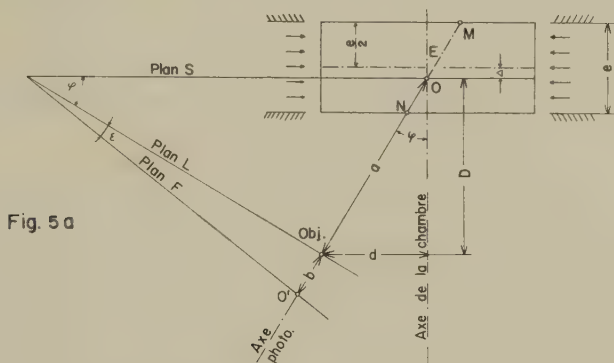


Fig. 5a

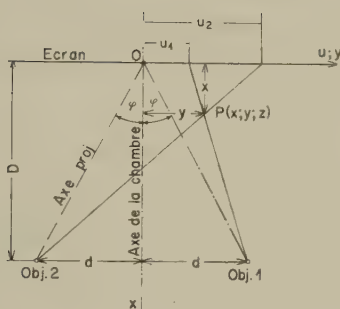


Fig. 5b

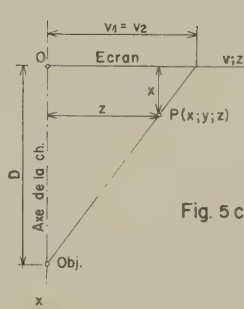


Fig. 5c

Fig. 5

Optique de la photographie (5a) et de la projection (5b et 5c).

La position du plan de focalisation S par rapport à la chambre, caractérisée par la distance Δ , est telle que les deux points extrêmes M et N de la zone illuminée e sont représentés sur le film par des surfaces circulaires s de mêmes diamètres; un calcul d'optique géométrique permet de trouver que Δ doit alors être égal à $e^2/4D$.

Le diaphragme des objectifs est ajusté de telle façon que les projections des surfaces s sur l'écran aient un diamètre $\delta = 0,6$ mm; les points photographiés situés à l'intérieur de la chambre sont donc projetés suivant des surfaces de diamètres inférieurs à 0,6 mm, ce qui donne aux traces

une finesse suffisante. On peut démontrer que le diaphragme B est donné par la relation :

$$B = A \cdot \frac{e}{\delta} \cdot \frac{f^2}{2D(a-f)} \quad (1)$$

où A désigne le facteur d'agrandissement pour la projection qui a été choisi égal au facteur de réduction $a/b = 15,8$ utilisé pour la photographie; nous obtenons la valeur $B = 10,5$.

Nous avons tenu compte de la réfraction des rayons lumineux dans la vitre frontale de la chambre, dont l'épaisseur est de 12,5 mm et l'indice 1,53; cette réfraction correspond à un déplacement de 4,5 mm, parallèle à l'axe de la chambre, de tous les points photographiés et il suffit donc de reculer les objectifs d'une distance égale.

1.6. Projection et analyse des photographies (fig. 5b et 5c)

Les deux photographies correspondantes d'un événement dans la chambre sont projetées sur un écran l'une à côté de l'autre. Le système optique pour la projection est identique à celui de la photographie; la coupe de la chambre par le plan de focalisation S est donc projetée sur l'écran en vraie grandeur. Les figures 5b et 5c montrent la construction géométrique qui permet de calculer les coordonnées x, y, z d'un point dans l'espace connaissant les coordonnées u_1, u_2 , et $v_1 = v_2$ de ses deux projections sur l'écran; on obtient :

$$x = -\frac{\delta u \cdot D}{\delta u + 2d} ; \quad y = -\frac{(u_1 + u_2)d}{\delta u + 2d} ; \quad z = \frac{2d \cdot v}{\delta u + 2d} ; \quad \text{avec } \delta u = u_2 - u_1 \quad (2)$$

Un nomogramme permet d'obtenir rapidement les coordonnées dans l'espace d'après les distances mesurées sur l'écran. La précision dans la détermination de ces coordonnées augmente avec d ; la distance $2d$ séparant les objectifs a donc été choisie aussi grande que possible sans introduire d'angle mort, c'est-à-dire égale à la largeur de la vitre frontale de la chambre. La précision dans la détermination de x est en outre inversement proportionnelle à D mais cette distance est d'autre part limitée, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2. Au moment de la détente le gaz enfermé dans la chambre subit un déplacement accompagnant le recul du piston. Le déplacement dans l'espace $\kappa(P)$, que subit un point P du gaz ayant pour coordonnées x, y et z , peut être décomposé en trois déplacements suivant les axes x, y et z :

$$\kappa_x(P) = -K; \quad \kappa_y(P) = 0; \quad \kappa_z(P) = \frac{z}{D-x} \cdot K. \quad (3a)$$

La quantité positive K est une fonction de x et du rapport d'expansion R :

$$K = \frac{(R-1)(m-x)(2D-m-x)}{2(D-x)} \quad (3b)$$

où m est la distance séparant l'origine du système de coordonnées de la face intérieure de la vitre frontale. Une trace rectiligne est donc rendue légèrement curviligne par la détente; la courbure correspondante est cependant très faible et peut être négligée comme nous avons pu le vérifier sur les photos.

L'origine d'une gerbe est déterminée sur l'écran de projection en prolongeant les traces de ses constituants en dehors des limites de la chambre jusqu'à leur point d'intersection commun; celui-ci doit alors avoir la même coordonnée v sur les deux projections et être situé à l'intérieur de la cible. Le nomogramme basé sur les transformations (2) fournit les coordonnées de l'origine de la gerbe après la détente; les coordonnées réelles seraient alors obtenues en tenant compte des déplacements du gaz d'après les relations (3a). Il est plus simple dans notre cas de considérer une cible virtuelle obtenue en supposant que la cible réelle se déplace comme le gaz de la chambre; il suffit alors de savoir si les coordonnées non corrigées de l'origine de la gerbe sont situées à l'intérieur de la cible virtuelle dont les limites sont calculées une fois pour toutes. La meilleure position possible de la cible réelle, par rapport à la chambre, est celle pour laquelle le centre de la cible virtuelle coïncide avec le centre de la zone éclairée; on calcule, d'après les relations (3a), que cette condition est remplie, pour les valeurs de R généralement utilisées, si la cible réelle et, par conséquent, l'axe vertical du dispositif des compteurs, sont décalés de 1 cm par rapport au centre de la zone éclairée (voir la fig. 1).

Les points d'intersection des traces prolongées d'une gerbe ne coïncident en réalité pas absolument, et les écarts observés sont d'autant plus grands que les angles compris entre les traces projetées sont petits. Ces écarts peuvent être attribués, soit à des imprécisions dans la prolongation, soit à des déplacements gazeux latéraux dans la chambre au moment de la détente. Une reconstruction de la gerbe dans l'espace devient alors nécessaire.

Nous avons choisi deux plans de référence passant chacun par les deux objectifs, l'un horizontal et l'autre suffisamment incliné pour que la cible virtuelle soit entièrement comprise entre les deux plans; ces deux plans ont été simulés par deux feuilles de papier millimétré, tendues sur un châssis métallique. Les coordonnées des points d'intersection d'une trace avec les plans de référence choisis sont déterminés avec l'aide du nomogramme et portées sur les feuilles de papier millimétré; un fil est alors tendu entre les deux points marqués.

La gerbe entière peut être ainsi reproduite dans l'espace sous forme de modèle et son origine localisée; il est également possible de mesurer directement la plus courte distance Δ séparant deux traces l'une de l'autre. Les distances Δ jouent un grand rôle pour l'identification des

gerbes et la détermination de leur multiplicité (§ 2.2.) et seraient très difficiles à calculer analytiquement. Le modèle de la gerbe permet en outre d'effectuer directement des mesures d'angles.

1.7. Électronique (fig. 6)

Les caractéristiques des compteurs appartenant à un même banc sont suffisamment semblables entre elles pour permettre de n'utiliser qu'une seule source de haute tension par banc.

Les impulsions négatives des compteurs *C* sont d'abord transmises à un circuit passif *F*, de conception simple, où leurs formes sont standar-

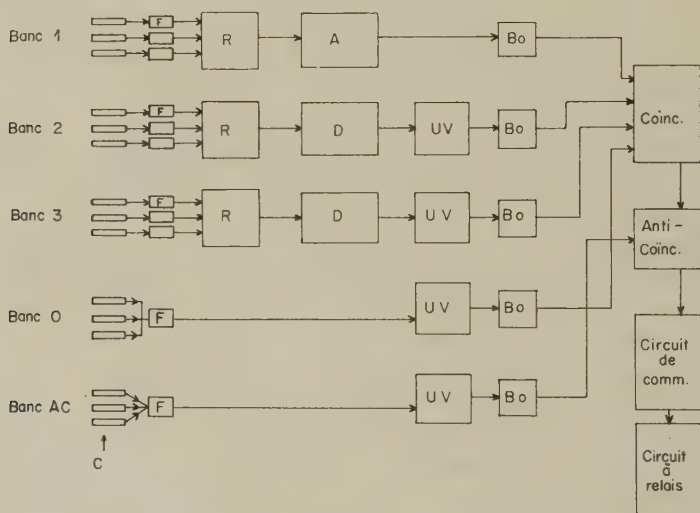


Fig. 6

Électronique.

F: circuit passif formant des impulsions standard rectangulaires.

R: circuit de Rossi modifié.

A: analyseur d'impulsions à un canal.

D: discriminateur d'amplitude.

UV: univibrateur.

Bo: oscillateur blocking.

disées. L'impulsion initiale engendre une oscillation amortie, commençant par une demi-onde négative, dans un circuit oscillant dont la fréquence de résonance est réglée sur 2 Mc; une diode, branchée en parallèle, coupe la partie positive de l'oscillation, tandis qu'une autre diode, placée sous tension auxiliaire convenable, coupe la partie négative à - 1,5 Volts. Des impulsions approximativement rectangulaires d'une amplitude de 1,5 Volts et d'une durée de 1 μ sec sont ainsi obtenues.

L'addition des impulsions des compteurs d'un même banc est nécessaire à la sélection sur les bancs 1, 2 et 3; cette addition est réalisée par un circuit de Rossi modifié R qui délivre une impulsion d'amplitude $V = nV_0$ proportionnelle au nombre n des compteurs touchés. La condition exigée pour les impulsions venant du banc 1 est $0 \leq V \leq 2V_0$ et pour celles venant des bancs 2 et 3, $V \leq 2V_0$; un discriminateur d'amplitude ordinaire D suffit donc pour les bancs 2 et 3 tandis qu'un analyseur A à un canal, comportant une largeur de canal relativement grande, est nécessaire pour le banc 1. Un retard de $4 \mu\text{sec}$ est introduit par cet analyseur; les impulsions venant de tous les autres bancs doivent donc également être retardées de $4 \mu\text{sec}$ ce qui est réalisé par les univibrateurs UV.

Les compteurs du banc 0 qui doivent remplir la condition: au moins un touché, sont reliés en parallèle; les impulsions sont transformées par un circuit F en impulsions standard de 1,5 Volts, $1 \mu\text{sec}$, puis retardées de $4 \mu\text{sec}$. Un banc de compteurs AC en anticoincidence a été placé en différentes positions dans le voisinage de la chambre de Wilson pour diminuer la fréquence des enregistrements accidentels; ces compteurs sont branchés de la même façon que ceux du banc 0.

Les impulsions retardées des bancs 0, 1, 2 et 3 sont transformées par des oscillateurs blocking, Bo , en impulsions rectangulaires, ayant une amplitude de 50 Volts et une durée de $2 \mu\text{sec}$, qui sont amenées sur un circuit de coïncidence à diodes; à chaque coïncidence une impulsion positive est transmise au circuit d'anticoincidence. Des impulsions négatives d'annulation, d'une durée de $4 \mu\text{sec}$, sont également transmises au circuit d'anticoincidence par un oscillateur blocking chaque fois que le banc AC est touché.

L'impulsion de commande obtenue à la sortie du circuit d'anticoincidence satisfait donc toutes les conditions de sélection décrites au paragraphe 1.1. et est transmise au circuit de commande. Ce circuit remplit les fonctions suivantes: a) déclenchement de la soupape à détentes rapides, b) interruption du champ électrique de nettoyage à l'intérieur de la chambre, c) déclenchement des lampes à éclair avec un retard pouvant être réglé entre 50 et 300 msec et d) déclenchement du circuit à relais.

Le circuit à relais commande les fonctions lentes qui sont nécessaires pour préparer la chambre à l'enregistrement suivant: commande de la soupape servant aux compressions et aux détentes lentes et déplacement du film dans les deux appareils de photographie.

2. Les Gerbes enregistrées

2.1. Base d'information recueillie

Les résultats exposés ici se rapportent à une période d'observation au cours de laquelle 197 gerbes ont été enregistrées dont la provenance de la cible de lithium est certaine et qui comportent chacune au moins deux secondaires chargés pénétrants sortant de la chambre en direction des bancs 2 et 3. Sur ces 197 gerbes, 102 contiennent un ou plusieurs mésons π^0 reconnaissables aux cascades d'électrons qui sont engendrées dans les plaques de la chambre; l'analyse de ces cascades d'électrons en vue de déterminations d'énergie est exposée dans le chapitre suivant.

2.2. Identification d'une gerbe et détermination de sa multiplicité

Le nombre des traces représentant des secondaires chargés, protons ou mésons π , doit être déterminé pour chaque gerbe photographiée dont l'origine est située dans la cible de lithium; ce nombre caractérise la multiplicité de la gerbe.

La reconstruction d'une gerbe dans l'espace par la méthode décrite au paragraphe 1.6. donne, comme nous l'avons vu, un faisceau de droites gauches et les plus courtes distances Δ séparant ces droites les unes des autres sont situées dans le voisinage immédiat de l'origine.

Nous avons établi la distribution de fréquence des distances Δ mesurées dans des gerbes de grande multiplicité; cette distribution nous montre que les distances Δ ne sont supérieures à 6 mm que dans 5% des cas. Nous avons décidé d'après ce résultat que l'appartenance d'une trace à une gerbe n'est certaine que si toutes les distances Δ mesurées entre cette trace et les autres traces de la gerbe sont inférieures à 6 mm; de même une gerbe à deux traces seulement n'est admise que si la distance Δ qui les sépare est inférieure à 6 mm.

La distribution de la multiplicité n pour les 197 gerbes observées est indiquée dans le tableau I.

Tableau I

n	N	N_{π^0}	n	N	N_{π^0}
2	37	17	8	2	7
3	27	16	9	—	6
4	7	24	10	—	4
5	11	8	11	1	2
6	7	13	13	1	—
7	2	4	14	—	1

Nous verrons dans le chapitre suivant que la probabilité pour qu'un photon de désintégration de méson π^0 se transforme en une paire d'élec-

trons avant d'atteindre la première plaque de la chambre est faible; les traces de gerbes sortant de la chambre au-dessus de cette plaque peuvent donc être attribuées à des secondaires chargés.

N représente le nombre des gerbes de multiplicité n pour lesquelles aucun méson π^0 n'est observable et N_{π^0} celui des gerbes pour lesquelles on peut observer un ou plusieurs mésons π^0 . La distribution intégrale de la multiplicité est représentée sur les figures 9 et 12 et sera discutée dans les chapitres 4 et 5. La multiplicité moyenne

$$\bar{n} = \frac{\sum_n N(n) \cdot n}{\sum_n N(n)}$$

des gerbes enregistrées est de 4,3 si nous comptons toutes les gerbes et de 5,15 si nous ne comptons que les gerbes pour lesquelles $n \geq 3$.

La multiplicité moyenne des gerbes comportant au moins trois secondaires a été déterminée par ASKOWITH et SITTE²⁾ pour le lithium, en utilisant une cible située à l'intérieur d'une chambre de Wilson; la valeur qui a été obtenue est de 5,3. Nous en concluons que notre dispositif comportant une cible extérieure ne conduit pas à sous-estimer la multiplicité.

2.3. Parcours des secondaires chargés dans la chambre

L'analyse du comportement des secondaires chargés à travers la chambre a été effectuée pour 212 gerbes; les 15 gerbes supplémentaires étudiées ici proviennent des régions de la cible situées dans le voisinage des limites de celle-ci et n'ont, pour plus de sécurité, pas été incluses dans la statistique principale. Ce comportement est illustré par le tableau II:

Tableau II

	N	N_s	N_a	N_g	N_d
Compartiment I .	900	93	—	—	—
Plaque 1 . . .	807	—	53	16	4
Compartiment II .	734	28	—	—	—
Plaque 2 . . .	706	—	44	13	4
Compartiment III	645	27	—	—	—
Plaque 3 . . .	618	—	33	13	3
Compartiment IV .	569	36	—	—	—
Plancher . . .	533	—	—	—	—

N : nombre de secondaires des gerbes du lithium n'ayant subi aucune collision et entrant dans un compartiment, dans une plaque ou dans le plancher de la chambre;

N_s : nombre de secondaires sortant de la chambre dans un compartiment;

N_a : nombre de secondaires arrêtés dans une plaque;

N_g : nombre de secondaires provoquant dans une plaque une gerbe secondaire;

N_d : nombre de secondaires subissant une déviation dans une plaque sans qu'aucune autre trace n'émerge de cette plaque.

Le nombre total des secondaires sortant latéralement de la chambre est de 184; 20% d'entre eux sortent à travers les deux côtés faisant face aux lampes d'éclairage et 80% à travers la vitre frontale ou la paroi du fond de la chambre. Appelons Ω_a et Ω_b les angles solides sous lesquels le toit et le plancher d'un compartiment sont vus du centre de la cible; toute trace émise dans l'angle solide $\Omega = \Omega_a + \Omega_b$ doit sortir de ce compartiment. Nous constatons que les valeurs de N_s sont approximativement proportionnelles aux angles solides Ω , ce qui signifie que la distribution angulaire des secondaires, émis en moyenne à un angle de plus de 20° par rapport à la verticale, est proche de l'isotropie.

Soient a_1 , a_2 et a_3 les rapports N_a/N pour la première, la deuxième et la troisième plaque; les nombres relatifs des secondaires absorbés dans chacune de ces plaques sont donnés par a_1 , $(1 - a_1) \cdot a_2$ et $(1 - a_1)(1 - a_2) \cdot a_3$, pour lesquels nous obtenons respectivement les valeurs de 6,5%, 5,8% et 4,7%. Le nombre des secondaires arrêtés après les trois plaques, c'est-à-dire après une traversée de 28 g·cm⁻², est donc de 17%. Ce groupe de faible pénétration consiste principalement en mésons π chargés et non en protons puisque 90% des traces arrêtées ont une ionisation inférieure à 2,5 fois le minimum.

Nous avons reconnu une gerbe secondaire chaque fois qu'une trace d'un secondaire d'une gerbe du lithium était suivie, de l'autre côté d'une plaque par deux traces traversant une plaque au moins sans déviation; ce critère n'est pas applicable aux gerbes secondaires formées dans la troisième plaque, pour lesquelles nous avons simplement exigé la présence de deux traces à la sortie, ce qui affecte peu le résultat comme le montrent les valeurs de N_g du tableau II. Pour calculer le parcours moyen d'interaction des secondaires des gerbes du lithium nous avons ajouté aux nombres N_g des gerbes secondaires les nombres N_d des événements représentant une déviation. En utilisant la même méthode de calcul que dans le cas de l'absorption nous trouvons que 2,5% des secondaires subissent une interaction dans la première plaque, 2,3% dans la seconde et 2,5% dans la troisième; 7,3% des secondaires ont donc subi une interaction après un parcours de $x = 28$ g·cm⁻². Le parcours moyen d'interaction λ peut alors être calculé en posant: $N(x) = N(0) \cdot e^{-x/\lambda}$; nous obtenons $\lambda = 360$ g·cm⁻². Cette valeur expérimentale est liée, non seulement au critère de sélection choisi pour nos gerbes secondaires, mais encore à l'épaisseur de nos plaques. Dans des plaques très minces la valeur obtenue pour λ eût été inférieure (LOVATI, MURA, SUCCI, TAGLIA-FERRI⁴⁾).

Un secondaire de gerbe peut, s'il subit une interaction dans l'absorbant de plomb de 100 g·cm⁻² situé au-dessus du banc 3, satisfaire à lui seul la condition de sélection exigée pour ce banc ($N \geq 2$; voir 1.1.).

La probabilité correspondante est de 25% et peut être calculée en utilisant la valeur mesurée $\lambda = 360 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'occurrence des gerbes secondaires introduit donc une limitation de l'épaisseur d'écran que nous n'avons, pour cette raison pas choisie supérieure.

2.4. Influence de la sélection sur la distribution de multiplicité

La distribution de multiplicité tracée d'après les gerbes observées doit être corrigée, pour obtenir la distribution réelle, en tenant compte de l'effet sélectif introduit par la géométrie du système des compteurs. Une gerbe formée dans la cible par un primaire chargé traversant les bancs 0 et 1 doit, pour être enregistrée, contenir deux secondaires au moins traversant les bancs 2 et 3. La probabilité d'enregistrement d'une gerbe augmente donc avec la multiplicité et dépend en outre de la position de l'origine dans la cible et de l'orientation du primaire.

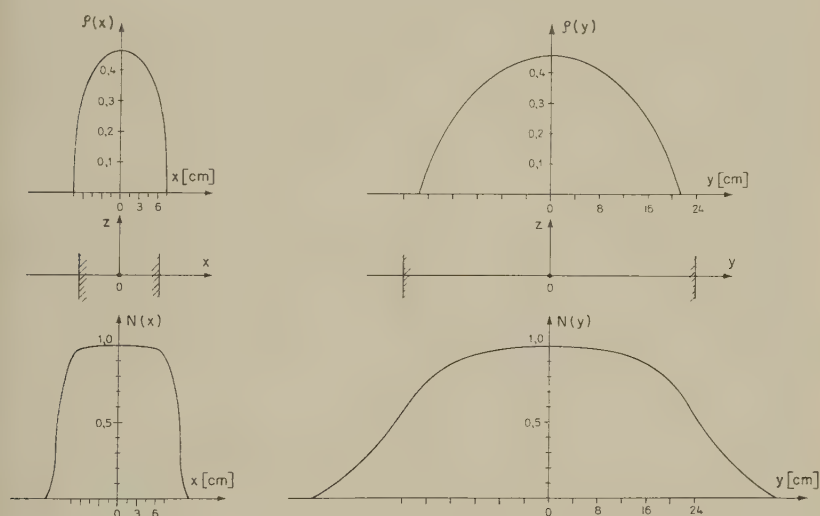


Fig. 7

Distribution de la probabilité d'enregistrement $\varrho(P)$ d'un secondaire et distribution d'intensité relative $N(P)$ des primaires dans les deux directions Ox et Oy (O = centre de la cible); les limites de la cible sont désignées par les hachures.

Nous devons pour traiter le problème introduire des hypothèses qui, sans être valables pour des gerbes prises individuellement, peuvent cependant être appliquées statistiquement. Les hypothèses introduites ici sont analogues à celles faites par FROELICH *et al.*³⁾ et nous utilisons, avec quelques modifications et en l'adaptant à notre expérience, une méthode de calcul semblable à celle de ces auteurs.

En chaque point P de la cible l'angle solide d'admission des primaires est l'angle au sommet d'un pentaèdre à base rectangulaire limité par les bancs 0 et 1. La distribution angulaire des directions primaires à l'intérieur de ce pentaèdre obéit à la loi en $\cos^n \Theta$ des rayons cosmiques, Θ étant l'angle compris entre une direction primaire et la verticale; nous admettons ici la valeur $n = 6$ indiquée par FROELICH *et al.*³⁾. Au pentaèdre d'admission des primaires en P nous faisons correspondre, en utilisant la loi en $\cos^6 \Theta$, un pentaèdre des directions moyennes et supposons que toutes les directions d'incidence en P sont situées sur sa surface.

Nous supposons en outre que l'axe d'une gerbe a la même direction que son primaire. La prolongation en dessous du point P du pentaèdre des directions moyennes coupe un plan de référence horizontal que nous avons choisi au niveau du banc 2, suivant un rectangle R_1 ; selon notre seconde hypothèse, R_1 est aussi le lieu géométrique des intersections de tous les axes des gerbes formées en P .

Dans notre troisième hypothèse nous supposons que chaque gerbe peut être représentée par un cône d'angle d'ouverture $\alpha = 15^\circ$ dont l'axe coïncide avec celui de la gerbe. La valeur approximative $\alpha = 15^\circ$ a été déterminée expérimentalement au moyen de notre modèle de reconstruction des gerbes dans l'espace (§ 1.6.).

Quand l'intersection de l'axe de gerbe issu de P avec le plan de référence décrit le rectangle R_1 le cône associé à cet axe couvre une surface S_1 , en forme d'anneau rectangulaire, à l'intérieur de laquelle, selon notre troisième hypothèse, tous les secondaires formés en P coupent le plan de référence. La condition d'admission des secondaires peut d'autre part être définie, comme celle des primaires, par un pentaèdre de sommet P limité cette fois par les bancs 2 et 3; ce pentaèdre coupe le plan de référence suivant un rectangle R_2 de surface S_2 .

Soit S_0 la surface commune à S_1 et S_2 ; la probabilité $q(P)$ pour qu'un secondaire de gerbe formé en P , dont le primaire a traversé les bancs 0 et 1, traverse les bancs 2 et 3, est égale à S_0/S_1 . Nous avons calculé cette probabilité pour les points de la cible situés sur un plan horizontal passant par le centre O de celle-ci; les distributions suivant les deux axes Ox et Oy sont représentées sur la fig. 7. Pour déterminer la probabilité moyenne \bar{q} prise sur toute la section considérée de la cible, il faut encore tenir compte du nombre relatif $N(P)$ des primaires admis en chaque point P qui peut être calculé, connaissant l'angle solide d'admission, d'après la loi en $\cos^6 \Theta$; les distributions de $N(P)$ suivant les deux axes Ox et Oy sont également représentées sur la fig. 7. La probabilité moyenne \bar{q} est alors donnée par:

$$\bar{q} = \frac{\sum N(P) \cdot q(P)}{\sum N(P)}$$

et nous obtenons la valeur $\bar{q} = 0,3$. La probabilité $p(n, n')$ pour qu'une gerbe à n secondaires, dont le primaire a traversé les bancs 0 et 1, contienne n' secondaires traversant les bancs 2 et 3, s'écrit:

$$p(n, n') = \frac{n!}{(n-n')! n'!} \cdot \bar{q}^{n'} \cdot (1-\bar{q})^{n-n'}. \quad (4)$$

Notre système de sélection exige que deux compteurs au moins soient touchés sur chacun des bancs inférieurs 2 et 3; la probabilité $p(n, \geq 2)$, calculée d'après la formule ci-dessus, doit encore être corrigée. Il se peut en effet que deux secondaires traversent le même compteur d'un banc; la probabilité correspondante ε est égale à $1/N_c$ où $N_c = 15$ désigne le nombre des compteurs d'un banc. La probabilité pour que trois secondaires traversent le même compteur est négligeable. Il se peut encore qu'un secondaire traverse l'espace insensible compris entre un compteur et le suivant, la probabilité η correspondante est égale à $2\delta/d$ où $\delta = 0,8$ mm désigne l'épaisseur de paroi d'un compteur et $d = 30$ mm son diamètre extérieur. La probabilité pour que deux secondaires traversent des espaces insensibles est négligeable. Les deux effets mentionnés n'affectent donc que la sélection des gerbes pour lesquelles $n = 2$; le nombre de ces gerbes qui est effectivement enregistré est alors égal à $p(n, 2) \cdot f$, où $f = (1 - \varepsilon)(1 - 2\eta)$.

La probabilité $p(n)$ pour qu'une gerbe à n secondaires soit enregistrée par le système de sélection s'écrit

$$p(n) = 1 - p(n, 0) - p(n, 1) - p(n, 2) \cdot (1 - f) \quad (5)$$

et les valeurs obtenues pour cette expression figurent dans le tableau III:

Tableau III

n	$p(n)$	n	$p(n)$
2	0,076	8	0,697
3	0,185	9	0,763
4	0,308	10	0,812
5	0,420	11	0,856
6	0,528	13	0,907
7	0,619	14	0,932

Les probabilités d'enregistrement pourraient encore être influencées par l'absorption ou les interactions des secondaires entre la cible et le banc 3. Des mesures effectuées par FROELICH *et al.*³⁾ ont cependant montré que ces effets qui ont tendance à se compenser peuvent être

négligés en comparaison des effets géométriques. La distribution de multiplicité corrigée est alors représentée par le tableau IV:

Tableau IV

n	N	n	N
2	710	8	13
3	232	9	8
4	100	10	5
5	45	11	3,5
6	38	13	1
7	9,5	14	1

Les valeurs de N désignent le nombre total des gerbes, avec ou sans émission de mésons π^0 , correspondant à la multiplicité n . Les distributions de multiplicité corrigées sont représentées sur les fig. 9 et 12 et discutées dans les chapitres 4 et 5; la multiplicité moyenne corrigée est de 2,85.

2.5. Particules V^0 observées dans les gerbes

La série d'observations que nous avons effectuée avec la cible de lithium ne comporte que 4 photographies sur lesquelles la présence de particules V^0 peut être observée dont 2 sont incertaines. Le procédé de reconstruction dans l'espace décrit au paragraphe 1.6. nous a permis de vérifier que les deux branches de chaque V^0 observé sont situées dans un plan passant par l'origine de la gerbe. Les quatre événements observés sont illustrés par le tableau V:

Tableau V

Événement	Nombre de V^0	Multiplicité de la gerbe	Nombre de π^0
1	1	4	2
2	1	4	1
3	1(?)	4	1
4	1(?)	6 ± 1	1

La série complète du lithium comporte 277 gerbes, dont 65 environ sont incertaines ou ne remplissent pas la condition exigée pour les traces pénétrantes, dont 15 sont presque certaines et dont 197 le sont absolument. Le nombre des gerbes du lithium peut donc être estimé à 244 ± 33 et la fréquence relative des gerbes comportant une particule V^0 à $1,2 \pm 0,7\%$.

2.6. Observations comparatives avec une cible d'aluminium

Nous avons effectué une série d'observations en utilisant une cible d'aluminium constituée par plusieurs plaques placées les unes au-dessus des autres et limitant dans l'espace le même volume que celui occupé par le lithium. L'épaisseur totale x d'aluminium a été fixée en tenant compte des parcours moyens d'interaction λ , déterminés par ASKOWITH et SITTE²⁾ pour le lithium et l'aluminium, de façon à ce que les rapports x/λ soient égaux dans les deux cas. Nous mesurons alors une fréquence de gerbe de 0,36 par heure pour l'aluminium égale, dans les limites d'erreur, à celle de 0,38 par heure que nous obtenons pour le lithium; ce résultat confirme le rapport des parcours moyens d'interaction mesuré par les auteurs cités.

La multiplicité moyenne pour les 63 gerbes de l'aluminium enregistrées est de 5,5 soit 1,3 fois la valeur obtenue pour le lithium tandis que le rapport mesuré par ASKOWITH et SITTE²⁾ est de 1,15.

Le nombre des gerbes qui sont accompagnées par l'émission d'une ou deux particules V^0 est de 5; ces événements sont décrits par le tableau VI:

Tableau VI

Événement	Nombre de V^0	Multiplicité de la gerbe	Nombre de π^0
1	2	6	0
2	2	1	0
3	2	10	1
4	1	5 ± 2	2
5	$1 + 1 ?$	14 ± 1	2

Le nombre relatif des gerbes comportant une composante V^0 est de l'ordre de 8% et est environ 6 fois plus élevé que pour le lithium. L'augmentation de la fréquence de production des particules V^0 avec le nombre de masse de l'élément cible a déjà été constatée; des fréquences relatives de 0,8% et 5% ont été obtenues respectivement pour le carbone et le cuivre (FRANZINETTI et MORPURGO⁵⁾).

3. Déterminations d'énergie de la composante π^0 des gerbes enregistrées

3.1. Développement à partir de la cible des cascades d'électrons d'origine mésonique

Un méson π^0 d'une gerbe créée dans la cible se désintègre en deux photons et on peut admettre, pour tous les cas considérés ici, que le point de désintégration coïncide avec l'origine de la gerbe; les deux

photons de désintégration engendrent chacun une cascade d'électrons dont le développement à travers les plaques de la chambre permet de déduire l'énergie.

La longueur de radiation L qui caractérise le développement d'une cascade dans un absorbant donné peut être calculée d'après une relation connue (voir par exemple OTT⁶), p. 329). La valeur de L obtenue pour le lithium est de 146 cm; un photon de désintégration parcourt donc en moyenne 0,06 longueurs de radiation dans la cible dont la demi-hauteur est de 9 cm. Le photon traverse alors le plafond en résine synthétique de la chambre pour lequel L a une valeur d'environ 35 cm; l'épaisseur de cette plaque étant de 12 mm correspond donc à 0,03 longueurs de radiation. Un photon de désintégration de méson π^0 parcourt donc en moyenne 0,1 longueurs de radiation avant de pénétrer dans la chambre.

Le nombre $Q(t)$ des photons qui traversent, sans se transformer en paires d'électrons, une épaisseur t d'absorbant mesurée en longueurs de radiation, est donné par la relation $Q(t) = Q(0) \cdot e^{-\sigma t}$, où σ est une fonction de l'énergie du photon; les énergies observées étant suffisamment grandes, la valeur asymptotique $\sigma = 7/9$ (ROSSI et GREISEN⁷) figure 13a), peut être utilisée. La probabilité pour qu'un photon de désintégration se matérialise avant de pénétrer dans la chambre de Wilson est alors de 7,7%.

La longueur de radiation dans les plaques de la chambre, calculée en tenant compte de la composition de l'alliage (§ 1.1.) est de 0,5 cm; les plaques ayant 6 mm d'épaisseur correspondent donc chacune à 1,2 longueurs de radiation. Les probabilités pour qu'un photon de désintégration de trajectoire verticale se matérialise dans la première, la deuxième et la troisième plaque sont respectivement de 55,9%, 22,1% et 8,7%; la probabilité pour qu'un photon traverse toute la chambre sans se transformer est de 5,6%. La longueur de radiation dans un absorbant étant inversement proportionnelle à la densité, nous avons choisi un alliage lourd qui nous permet, pour un stade de développement requis des cascades d'électrons, de réduire au minimum l'épaisseur des plaques.

La valeur qui caractérise le stade de développement d'une cascade après sa traversée dans une épaisseur t d'absorbant, est le rapport t/t_{max} où t_{max} désigne l'épaisseur pour laquelle le nombre des électrons atteint son maximum pour décroître ensuite; pour des énergies du photon primaire de 0,3 Bev, 1 Bev et 3 Bev, qui sont de l'ordre de grandeur de celles que nous mesurons, les valeurs de t_{max} sont respectivement de 4, 5,3 et 6,6 longueurs de radiation. Les trois plaques de notre chambre correspondent ensemble à 3,6 longueurs de radiation et nous permettent l'étude des cascades jusqu'à un stade de développement suffisant.

A leur sortie de la chambre de Wilson les cascades sont absorbées dans l'épaisseur de plomb située au-dessus du banc 3 et la présence de deux secondaires pénétrants, au moins, dans la gerbe, reste nécessaire au déclenchement de la chambre.

3.2. Détermination de l'énergie d'un photon de désintégration

L'énergie du photon primaire d'une cascade peut être évaluée en utilisant les résultats de la théorie des cascades. Dans une étude basée sur le développement le plus exact de cette théorie, OTT⁸⁾ présente des

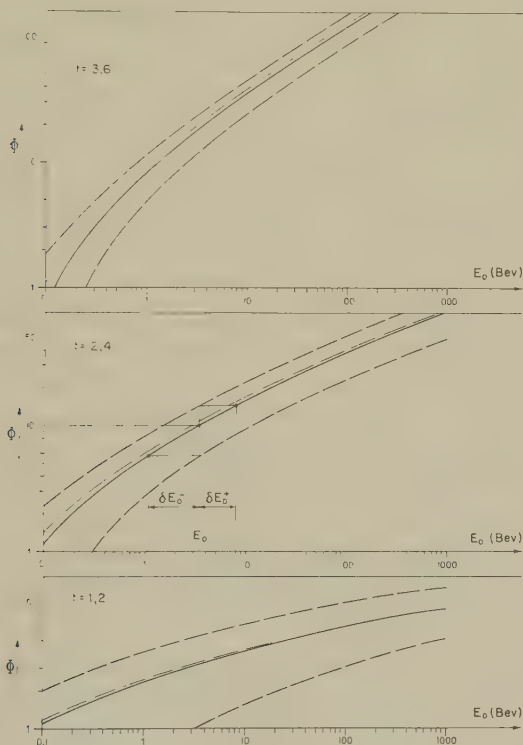


Fig. 8

Courbes théoriques de développement des cascades d'électrons dans le plomb (---) et dans l'alliage de nos plaques (—); courbes approximatives des fluctuations dans cet alliage (— · —); méthode de détermination de l'énergie d'un photon primaire et des erreurs correspondantes.

courbes indiquant les variations dans le plomb du nombre $\Phi(E_0, t)$ des électrons créés par un photon d'énergie E_0 en fonction de l'épaisseur de plomb t traversée, mesurée en longueurs de radiation. Nous avons re-tracé ces courbes sur la figure 8 en portant E_0 en abscisse au lieu de t et en

choisissant comme paramètre les trois valeurs de t correspondant au développement observable des cascades dans notre chambre.

Ces courbes doivent être corrigées pour s'adapter à l'alliage de nos plaques d'absorbant; nous avons eu recours pour effectuer cette correction d'une façon simple à une relation approximative donnée par OTT⁶⁾, p. 342, qui permet de calculer le nombre $\Phi(E_0, t, Z)$ des électrons d'une cascade se développant dans un absorbant quelconque de numéro atomique Z . Nous avons déterminé le rapport

$$R(E_0, t) = \frac{\Phi(E_0, t, Z_A)}{\Phi(E_0, t, Z_{Pb})},$$

où Z_A et Z_{Pb} désignent respectivement les numéros atomiques correspondant à l'alliage de nos plaques ($Z_A = 60$) et au plomb; en multipliant les valeurs exactes, données par OTT⁸⁾ pour le plomb, par le facteur correctif $R(E_0, t)$, nous avons alors pu tracer les courbes représentant les variations de $\Phi(E_0, t)$ pour l'alliage de nos plaques (fig. 8).

Les fluctuations des valeurs de Φ autour des valeurs les plus probables $\Phi(E_0, t)$ données par ces courbes n'obéissent pas à une distribution de Poisson mais peuvent être calculées approximativement en utilisant une relation établie par OTT⁶⁾, p. 348, d'après laquelle nous avons tracé les limites de fluctuation représentées sur la figure 8.

En réalité le problème posé est inverse puisque nous mesurons un certain nombre Φ d'électrons et désirons déterminer l'énergie E_0 correspondante et ses limites d'erreur δE_0 ; on démontre cependant que ces valeurs peuvent être obtenues à partir des courbes tracées, comme nous l'indiquons sur la figure 8, en prenant pour exemple une mesure effectuée après la deuxième plaque.

Nous avons vu qu'un photon de désintégration issu de la cible se matérialise dans 63,6% des cas au-dessus ou à l'intérieur de la première plaque permettant ainsi trois déterminations de l'énergie E_0 de ce photon. Les erreurs δE_0 pour chacune des trois mesures considérées étant asymétriques, on ne peut procéder à un calcul normal de la moyenne pondérée qu'en conservant l'échelle logarithmique pour laquelle les erreurs $\delta \log E_0$ restent toujours approximativement symétriques; on obtient ainsi la valeur moyenne $\log E_0$ et l'erreur correspondante $\delta \log E_0$. L'énergie E_0 du photon primaire, déduite de $\overline{\log E_0}$, correspond alors, comme on peut le démontrer, à la « valeur centrale » de l'énergie prise sur les trois mesures et signifie que les probabilités pour que le photon ait une énergie supérieure ou inférieure à E_0 sont égales.

3.2 Mesure de l'angle séparant les directions d'émission de deux photons de désintégration

Notre dispositif permet, étant donné la grande distance qui sépare la table des plaques de la chambre, de distinguer les cascades d'électrons les unes des autres et en particulier deux cascades provenant du même méson π^0 . Des droites peuvent être tracées sur l'écran de projection passant les sommets des cascades et l'origine de la gerbe dont la position est déterminée par l'intersection des traces pénétrantes; chaque droite représente la trajectoire d'un photon de désintégration et les angles compris entre ces trajectoires peuvent être mesurés en utilisant la méthode de reconstruction dans l'espace décrite au paragraphe 1.6.

Soient E_{01} et E_{02} les énergies des deux photons de désintégration d'un méson π^0 et Θ l'angle compris entre leurs directions d'émission; on doit avoir:

$$\sin \frac{\Theta}{2} = \frac{m_0 c^2}{2 \sqrt{E_{01} \cdot E_{02}}}$$

où $m_0 c^2$ est l'énergie du méson au repos. La désintégration la plus probable résulte en l'émission de deux photons d'énergie voisine (Rossi*, p. 199).

Quand une gerbe a été accompagnée que par deux cascades et que ces deux cascades ont des énergies voisines, la probabilité est grande pour qu'elles appartiennent au même méson π^0 ; en sélectionnant toutes les photographies de ce type nous avons vérifié que les énergies mesurées d'après la méthode du paragraphe 3.2, valident la relation d'angle pour des valeurs très proches des (valeurs centrales), confirmant ainsi cette méthode.

La relation d'angle à énergies permet donc en général d'associer les cascades entre elles par groupes de deux, correspondant chacun à un méson π^0 . Il arrive que cette association ne soit pas possible et on conclut dans ce cas que les ou plusieurs photons de désintégration, ayant une faible énergie, ont été émis sous un grand angle et n'ont par conséquent pas pu être observés dans la chambre. Le nombre total des mésons π^0 identifiés par cette méthode dans les 96 gerbes comportant une composante π^0 est de 127 ± 21 .

3.3 Valeur centrale de l'énergie prise sur toutes les cascades observées

Soient $E_{01}, E_{02}, \dots, E_{0n}$ les énergies attribuées à n cascades d'après la méthode de § 3.2. Nous déterminons, comme précédemment et pour les mêmes raisons, la valeur centrale de l'énergie prise sur ces n cascades ainsi que l'erreur correspondante.

La valeur centrale obtenue ainsi pour les 261 cascades observées est de $1.17 \frac{\text{GeV}}{c^2}$. Pour l'énergie centrale d'un méson π^0 est donc de 2,2 Bev.

Nous nous attendons à ce que cette dernière valeur soit légèrement surestimée par le fait que les photons de faible énergie ont une plus forte probabilité de sortir de la chambre sans créer de cascade visible. DULLER et WALKER¹⁰⁾ déterminent par des mesures de scattering effectuées dans une chambre de Wilson à cible intérieure, une énergie moyenne de 1 à 2 Bev par méson π chargé dans les gerbes du carbone; la surestimation introduite par notre dispositif à cible extérieure est donc faible.

3.5. Énergie totale de la composante π^0 par gerbe

Nous calculons, pour chaque gerbe comportant une composante π^0 , l'énergie E_{π^0} égale à la somme des énergies $E_{01}, E_{02} \dots E_{0m}$ des m cascades observées qui accompagnent la gerbe. La «valeur centrale» de l'énergie E_{π^0} , prise sur les 96 gerbes étudiées, est égale à $2,6^{+0,15}_{-0,10}$ Bev. Nous nous attendons à ce que ce résultat soit légèrement sous-estimé puisque les énergies des photons sortant de la chambre sans créer de cascades visibles ne sont pas comptées.

L'énergie moyenne E_{π^0} , par gerbe, a été déterminée par DEUTSCHMANN¹¹⁾ en utilisant un dispositif de chambre de Wilson à cible intérieure; la valeur de 2,7 Bev a été obtenue pour les gerbes du carbone et on doit s'attendre à ce que la valeur correspondante pour le lithium soit très voisine. Notre résultat montre donc que les énergies des cascades non observées dans notre chambre représentent une très faible fraction de celles des cascades observées.

Nous avons établi d'autre part différentes distributions en fonction des valeurs de E_{π^0} ; ces distributions sont étudiées dans les chapitres suivants.

4. Interprétation des résultats selon la théorie plurale

4.1. Distribution de multiplicité

La théorie plurale de production des mésons (HEITLER et JANOSSY¹²⁾ 1949) prévoit qu'une collision nucléon-nucléon n'est accompagnée que par l'émission d'un seul méson. Un nucléon primaire de grande énergie engendre, en traversant un noyau, un processus de collisions en cascade; nous nous référons ici au deuxième modèle de HEITLER et JANOSSY¹³⁾ décrivant ce processus.

La multiplicité d'une gerbe dépend du paramètre de choc du primaire et de son énergie, du nombre de masse du noyau et de la distribution, dans celui-ci, des nucléons au moment du passage du primaire. En tenant compte de ces variables, TERREAUX¹⁴⁾ détermine, pour le spectre primaire du rayonnement cosmique, la distribution de probabilité $P(\geq \mu)$

pour qu'une gerbe contienne un nombre de mésons chargés supérieur ou égal à μ . Le modèle de la théorie nous permet de faire correspondre à chaque valeur de μ une valeur de n représentant le nombre total des secondaires chargés de la gerbe: si n' désigne le nombre des collisions subies par un proton primaire dans un noyau, le nombre moyen des mésons chargés de la gerbe doit être égal à $2/3 \cdot (n'/2) \cdot (n'+1)$ et celui des protons à $(n'/2)+1$; la multiplicité n observée est alors donnée par la relation:

$$n = \frac{1}{4} [4\mu + \sqrt{12\mu + 1} + 3]. \quad (6)$$

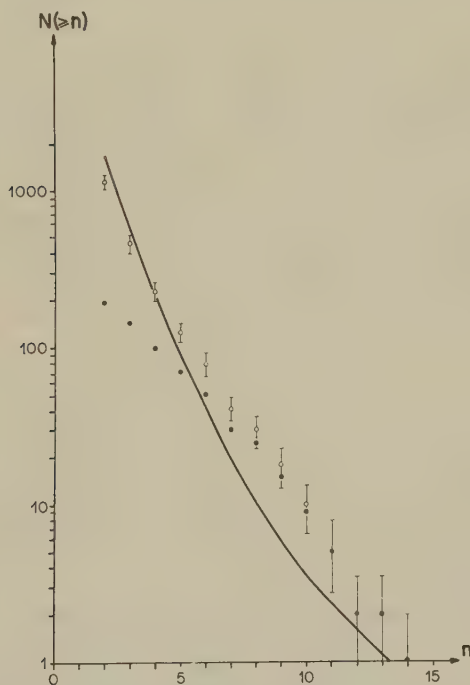


Fig. 9

Distribution intégrale de multiplicité. Valeurs expérimentales mesurées (●) et corrigées (○); distribution correspondant à la théorie de production plurale (---).

Nous avons transformé la courbe théorique obtenue par Terreaux pour le lithium, en prenant n au lieu de μ comme variable; cette courbe est représentée sur la figure 9 où elle est normalisée pour coïncider avec notre distribution de multiplicité corrigée au point $n = 4$. Les erreurs relatives attribuées aux points corrigés sont égales aux erreurs relatives statistiques des points mesurés. La forme de notre distribution corrigée offre une grande similitude avec celle qui a été obtenue par POWELL¹⁵⁾ (voir aussi

TERREAUX¹⁴⁾) en utilisant la méthode des plaques photographiques pour laquelle le problème de la sélection géométrique ne se pose pas. Cette forme est caractérisée par une décroissance approximativement exponentielle pour $n > 3$, la pente étant environ deux fois plus forte pour le lithium que pour le bromure d'argent. Les valeurs prévues par la théorie plurale sont, dans les deux cas, inférieures aux valeurs observées autour de $n = 9$ mais il est important de constater qu'elles coïncident à nouveau pour les plus grandes multiplicités. Notre multiplicité moyenne corrigée $\bar{n} = 2,85$ est très proche de la multiplicité moyenne $n = 2,60$ que nous calculons d'après la courbe théorique.

4.2. Distributions d'énergie

La théorie plurale peut être interprétée de façon à permettre sa confrontation avec des mesures d'énergie. A chaque multiplicité n observée correspond un nombre moyen n' de collisions du proton primaire avec les nucléons du noyau traversé; ce nombre peut être déduit de la relation $n = (n'/2 + 1) + (2/3 \cdot n'/2 \cdot [n' + 1])$ où les deux termes additionnés représentent les nombres moyens des protons et des mésons chargés de la gerbe. L'énergie minimale $E_m[n(n')]$ que doit avoir le primaire pour effectuer n' collisions est, selon le modèle de la théorie :

$$E_m[n(n')] = \frac{E_c}{\alpha(1-\sigma)^{n'-2}} \quad (7)$$

où σ représente la fraction d'énergie perdue en moyenne par le primaire dans chaque collision, α la fraction d'énergie transmise en moyenne au nucléon touché et $E_c \sim 1,5$ Bev l'énergie critique pour la production des mésons. On suppose que l'énergie perdue par le primaire dans une collision est distribuée en parts égales au méson émis et au nucléon touché, c'est-à-dire que $\alpha \cong \sigma/2$.

L'énergie moyenne $E_p(n)$ d'un proton primaire créant une gerbe à n secondaires chargés n'est égale à $E_m[n(n')]$ que quand la gerbe a la possibilité de se développer entièrement à l'intérieur du noyau. Une gerbe à n secondaires chargés peut en effet également être produite par un primaire d'énergie bien supérieure à $E_m[n(n')]$ mais qui n'a rencontré dans son passage à travers le noyau que n' nucléons; le développement possible de la gerbe a, dans ce cas, été interrompu à la sortie du noyau et tout ce qu'on peut dire de l'énergie $E_p(n)$ c'est qu'elle est supérieure à $E_m[n(n')]$. Cette seconde possibilité doit être la plus fréquente pour des noyaux très légers tels que celui du lithium.

La distribution d'énergie des primaires cosmiques est donnée par la relation

$$N(E) \cdot dE = \text{const.} \cdot \frac{dE}{E^{\gamma+1}}, \text{ avec } \gamma = 1,5; \quad (8)$$

l'énergie moyenne $\overline{E}_p(n)$, dans le second cas envisagé ci-dessus, est égale à l'énergie moyenne prise sur la distribution des primaires cosmiques, entre $E = E_m[n(n')]$ et $E = \infty$; nous obtenons:

$$\overline{E}_p(n) = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot E_m[n(n')] \cong 3 E_m[n(n')]. \quad (9)$$

Le modèle de la théorie plurale nous permet, connaissant l'énergie $E_p(n)$, de déduire l'énergie $E_{\pi^0}(n)$ attribuée en moyenne à la composante π^0 :

$$\frac{\overline{E}_{\pi^0}(n)}{E_p(n)} = \frac{1}{3} \cdot g[n(n')] \quad (10a)$$

$$\text{avec } g[n(n')] = 1 - (1 - \sigma)^{n'-1} \cdot (1 - \sigma + n' \alpha). \quad (10b)$$

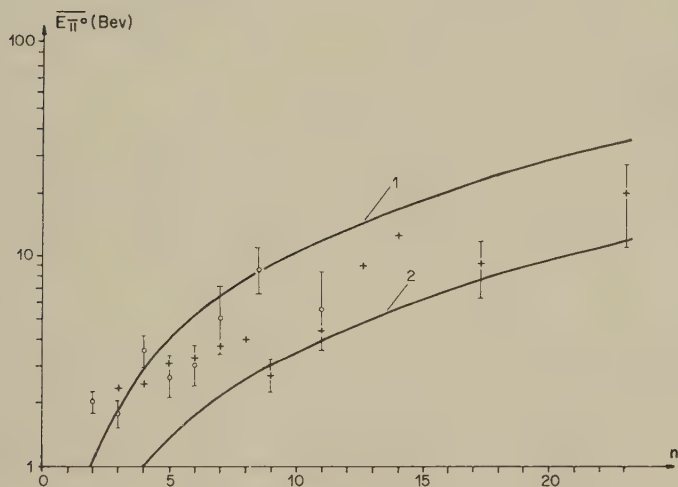


Fig. 10

Variations de l'énergie moyenne, $\overline{E}_{\pi^0}(n)$, de la composante π^0 des gerbes de multiplicité n , en fonction de cette multiplicité.

(o): nos valeurs expérimentales pour le lithium.

(+): valeurs expérimentales obtenues par DEUTSCHMANN¹¹⁾ pour le plomb.

Courbe 1: relation $E_{\pi^0}(n) = 1/3 \cdot g(n) \cdot 3 E_m[n(n')]$ déduite de la théorie plurale.

Courbe 2: relation $E_{\pi^0}(n) = 1/3 \cdot g(n) \cdot E_m[n(n')]$ déduite de la théorie plurale.

Les deux courbes de distribution théoriques de $E_{\pi^0}(n)$, correspondant aux deux distributions $\overline{E}_p(n) - E_m[n(n')]$ et $\overline{E}_p(n) = 3 E_m[n(n')]$, sont tracées sur la figure 10, nous avons utilisé pour la constante σ la première valeur $\sigma = 0,25$ proposée par la théorie (TERREAUX¹⁴⁾), la seconde valeur proposée de $\sigma = 0,45$ (TERREAUX¹⁶⁾) ne s'accordant pas avec les résultats exposés. Nos valeurs expérimentales déterminées d'après la méthode décrite au paragraphe 3.5. pour 96 gerbes du lithium sont portées sur la figure 10.

L'interprétation de la théorie plurale décrite ici prévoit que les points expérimentaux $E_{\pi^0}(n)$ viennent se placer, quel que soit le noyau considéré, entre les deux courbes 1 et 2 de la figure 10; les valeurs mesurées pour des noyaux lourds doivent se rapprocher davantage de la courbe 2 et celles mesurées pour des noyaux légers davantage de la courbe 1; l'énergie moyenne E_p des primaires des gerbes observées doit donc être plus élevée pour les éléments légers que pour les éléments lourds. Nous calculons, d'après les relations (10), que l'énergie primaire moyenne E_p , prise sur toutes nos gerbes contenant une composante π^0 , s'élève à 38 Bev.

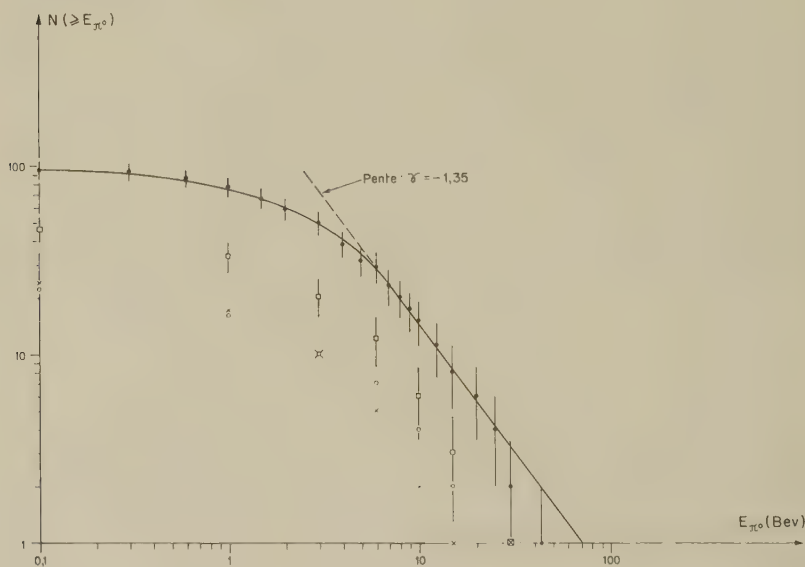


Fig. 11

Distribution intégrale de l'énergie E_{π^0} de la composante π^0 des gerbes: distribution totale (●) comprenant les gerbes de toutes les multiplicités, distributions partielles pour les gerbes de multiplicité $n = 2$ (o) et $n = 3$ (x) ainsi que pour ces deux groupes de multiplicité additionnés (□).

La distribution expérimentale de $E_{\pi^0}(n)$ est peu influencée, contrairement à la distribution de multiplicité, par des effets de sélection. Pour une multiplicité donnée, l'enregistrement des gerbes ayant une grande énergie E_{π^0} n'est en effet pas favorisé puisque seules les photographies pour lesquelles cet enregistrement peut être expliqué par deux secondaires chargés au moins ont été étudiées et que l'épaisseur d'absorbant située au-dessus du banc 3 est suffisante pour absorber 85% des cascades d'électrons analysées. Il est donc permis de comparer aux nôtres les résultats obtenus par d'autres auteurs utilisant un dispositif analogue et nous

avons porté sur la figure 10 les mesures effectuées par DEUTSCHMANN¹¹⁾ pour les gerbes du plomb (la valeur obtenue pour $n = 1$ n'a pas été tracée, la condition de sélection exigée par cet auteur étant: $n \geq 3$).

La distribution intégrale de fréquence des primaires cosmiques est reproduite approximativement pour chaque multiplicité, comme le prévoit la théorie appliquée aux noyaux légers, dans celle des valeurs E_{π^0} que nous mesurons pour les gerbes du lithium. Nos valeurs expérimentales correspondant aux multiplicités $n = 2$ et $n = 3$ sont indiquées sur la figure 11; nous voyons que les deux groupes de points viennent se placer chacun sur une droite, de coefficient environ $-1,5$, à partir de $E_{\pi^0} = 5$ Bev.

Si pour chaque multiplicité on obtient sur l'échelle logarithmique une droite de même orientation, cette orientation doit être conservée si on additionne les valeurs $N(\geq E_{\pi^0})$ mesurées pour différentes multiplicités. Nous avons porté sur la figure 11 les points obtenus en additionnant les résultats pour $n = 2$ et $n = 3$ ainsi que les points obtenus en additionnant les résultats pour toutes les multiplicités observées; la pente de la droite qui s'adapte le mieux à la distribution totale est $\gamma = -1,35$.

Selon le modèle de la théorie nous devrions obtenir, pour chaque multiplicité, une horizontale jusqu'à la valeur minimum

$$E_{\pi^0} = \frac{1}{3} \cdot g(n) \cdot E_m[n(n')],$$

suivie d'une droite d'inclinaison γ pour les énergies supérieures. Il est clair cependant que le modèle ne prédit que des valeurs moyennes; en particulier σ représente une perte d'énergie relative moyenne et on s'attend évidemment à ce que des gerbes à n secondaires puissent être produites par des primaires d'énergie inférieure à $E_m[n(n')]$ de même que des primaires d'énergie supérieure à cette valeur peuvent ne pas être capables de créer n secondaires.

5. Interprétation des résultats selon la théorie multiple

La théorie de la production multiple (HEISENBERG¹⁷⁾) prévoit qu'une collision nucléon-nucléon donne naissance à plusieurs mésons et que le nombre de ceux-ci augmente avec l'énergie du nucléon primaire. La composante pénétrante des gerbes est essentiellement mésonique et provient, en majeure partie, d'une seule collision du primaire; les collisions secondaires du primaire et celles des nucléons entre eux à l'intérieur du noyau n'apportent qu'une faible contribution à cette composante et peuvent être négligées pour les éléments légers.

La fraction d'énergie f transmise aux mésons dans le système du centre de masse au cours d'une collision du primaire avec un nucléon, dépend du

paramètre de choc de cette collision; la valeur moyenne f diminue quand l'énergie du primaire augmente. L'énergie p_0 transmise en moyenne à chaque méson émis est indépendante de f et augmente très peu avec E_p ; le nombre moyen $\bar{\nu}$ des mésons émis est proportionnel à $\frac{f}{p_0} \cdot |E_p|$.

Nous avons reproduit ici les valeurs données par HEISENBERG¹⁸⁾; ν_{\max} désigne le nombre maximum de mésons émis et correspond à une collision centrale ($f \cong 1$).

Tableau VII

E_p [Bev]	10	10^2	10^3	10^4
\bar{f}	(0,56)	0,235	0,138	0,086
$\bar{\nu}$	(7,4)	8,7	12,5	19,1
ν_{\max}	(13)	37	90	222
\bar{p}_0 [Bev]	(0,214)	0,332	0,458	0,608

Pour chaque énergie E_p la fraction f transmise aux mésons d'une gerbe peut varier entre la valeur 1 et une valeur minimale f_{\min} correspondant à l'émission de deux mésons seulement (condition limite de production multiple); dans ce domaine de variation les petites valeurs de f sont fortement favorisées ce qui explique l'asymétrie de la distribution de ν autour de $\bar{\nu}$. Abstraction faite de la faible variation de f avec E_p , on peut cependant dire que l'énergie transmise en moyenne à la composante π^0 qui est le tiers de celle transmise à la composante π totale, est proportionnelle à l'énergie E_p du primaire. La distribution intégrale de fréquence des primaires cosmiques doit donc être reproduite dans celle des valeurs mesurées E_{π^0} pour toutes les multiplicités prises ensemble; cette distribution correspond à la courbe supérieure tracée sur la figure 11:

$$N(\geq E_{\pi^0}) = c_1 E_{\pi^0}^{-1,35}. \quad (11)$$

La déviation observée pour $E_{\pi^0} < 6$ Bev est interprétée par DEUTSCHMANN¹¹⁾ comme étant due à un effet de sélection géométrique, les petites valeurs de E_{π^0} devant correspondre d'après la théorie multiple à de petites multiplicités; cette interprétation n'est cependant pas en bon accord avec nos résultats puisque les formes des distributions mesurées pour les petites et pour les grandes multiplicités sont identiques.

Le nombre moyen $2\nu/3$ des mésons chargés émis dans une gerbe doit être très voisin du nombre n de secondaires observés; nous devons donc examiner s'il est possible d'établir une relation expérimentale $n \sim E_p^\eta$. La fréquence des primaires étant elle-même donnée par un spectre de puissance on doit obtenir une distribution de multiplicité rectiligne en

portant $\log N(\geq n)$ en fonction de $\log n$. Nous avons porté sur la figure 12 les distributions intégrales mesurées et corrigées de la multiplicité correspondant à nos résultats; nous obtenons respectivement des coefficients angulaires de $-3,9$ et $-4,2$ pour les valeurs de n supérieures à $n = 7$; en utilisant le coefficient $-4,2$ correspondant à la courbe corrigée pour l'effet de sélection des compteurs, nous pouvons écrire:

$$N(\geq n) = c_2 n^{-4,2}. \quad (12)$$

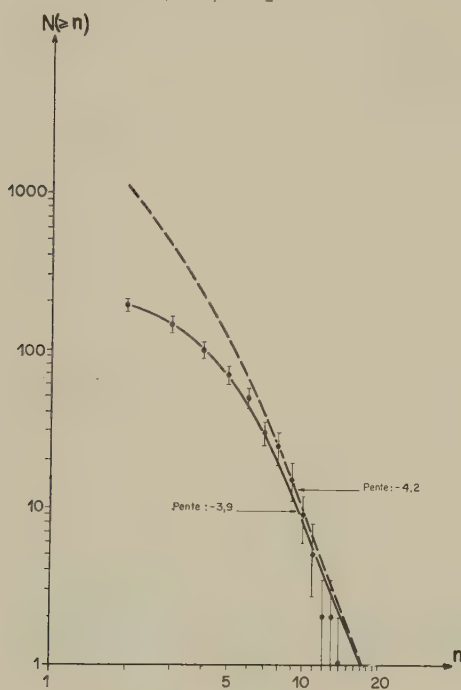


Fig. 12

Distribution intégrale de multiplicité;

(●) valeurs expérimentales

— courbe expérimentale

- - - courbe expérimentale corrigée.

La méthode utilisée par DEUTSCHMANN¹¹⁾ consiste à égaliser les deux expressions (11) et (12) pour en déduire une relation entre n et E_{π^0} ; le résultat que nous obtenons est alors:

$$n = 4,4 E_{\pi^0}^{0,3}. \quad (13)$$

On doit admettre dans ce cas que les N gerbes dont l'énergie mesurée est supérieure à une valeur E_{π^0} (fig. 11, distribution totale) sont les mêmes que les N gerbes dont la multiplicité est supérieure à une valeur correspon-

dante n (E_{π^0}). Cette supposition n'est pas en accord avec nos observations illustrées par la figure 11, qui montrent que les rapports de fréquence entre les différentes multiplicités et, par conséquent, la multiplicité moyenne, varient très peu le long de la courbe intégrale de distribution des valeurs E_{π^0} .

Nous avons tracé sur la figure 13 les deux distributions que nous obtenons en portant d'une part nos valeurs de E_{π^0} mesurées pour chaque

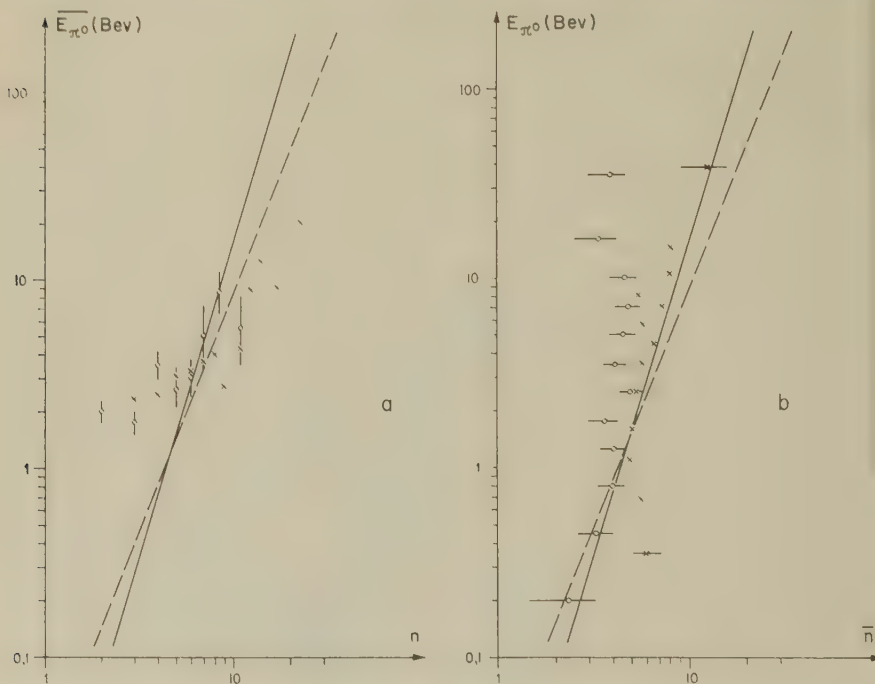


Fig. 13

a) Variations de l'énergie moyenne, $E_{\pi^0}(n)$, de la composante π^0 des gerbes de multiplicité n , en fonction de cette multiplicité.

b) Variations de la multiplicité moyenne, $n(E_{\pi^0})$, des gerbes dont la composante π^0 a une énergie de l'ordre de grandeur E_{π^0} , en fonction de cette énergie.

(o): nos valeurs expérimentales pour le lithium.

(x): valeurs expérimentales obtenues par DEUTSCHMANN¹¹⁾ pour le plomb.

— — — droite correspondant à la relation (13) obtenue ici.

— — — droite correspondant à la relation équivalente obtenue par DEUTSCHMANN¹¹⁾.

multiplicité et d'autre part nos valeurs de n correspondant à différents domaines de l'énergie E_{π^0} . Ces deux distributions devraient être compatibles avec la relation (13) pour des multiplicités suffisamment grandes pour que les effets de sélection ne jouent qu'un faible rôle. Nous avons

également porté sur la figure 13 les résultats obtenus par DEUTSCHMANN¹¹⁾ pour le plomb et avons tracé les droites correspondant à notre relation (13) et à la relation équivalente obtenue par cet auteur: $n = 4,3 E_{\pi^0}$.

La distribution des valeurs de \dot{n} en fonction de E_{π^0} que nous mesurons pour le lithium n'est pas compatible avec l'interprétation de la théorie multiple donnée par DEUTSCHMANN¹¹⁾ et montre que la multiplicité moyenne observée est pratiquement indépendante de l'énergie du primaire. Ce comportement peut par contre être expliqué, comme nous l'avons exposé au chapitre précédent, par la théorie plurale qui prévoit que le développement des gerbes est le plus souvent interrompu à la sortie du noyau dans les éléments légers; même pour des éléments plus lourds, tels que le bromure d'argent des émulsions photographiques, TERREAUX¹⁴⁾ démontre que le nombre moyen des mésons ne varie que de 2,52 à 4,66 quand l'énergie du primaire varie de 3 Bev à 1000 Bev.

Conclusion

Nous avons exposé dans ce travail différentes analyses statistiques des gerbes pénétrantes enregistrées par notre chambre de Wilson et provenant des interactions, dans le lithium, des primaires chargés de grande énergie du rayonnement cosmique. Nous avons adopté successivement le point de vue de la théorie plurale de production des mésons et celui de la théorie multiple.

Nos observations sont en accord approximatif avec le modèle proposé par la théorie plurale dont plusieurs caractéristiques importantes peuvent être vérifiées. L'interprétation donnée par certains auteurs en faveur de la production multiple s'accorde mal avec nos résultats et ne nous paraît pas être justifiée ici; il est difficile de se prononcer sur la validité de cette théorie étant donné les grandes fluctuations qu'elle prévoit et par le fait qu'elle n'est strictement applicable qu'aux très grandes énergies où les statistiques sont nécessairement les plus pauvres. La méthode de la chambre de Wilson utilisant une cible soumise au rayonnement cosmique ne nous semble pas pouvoir aboutir à une conclusion décisive tant que les noyaux constituant l'élément cible contiennent encore plusieurs nucléons.

Nous avons montré que des gerbes créées dans une cible de grande épaisseur située au-dessus d'une chambre de Wilson peuvent être étudiées avec précision. Il est donc permis d'envisager une cible d'hydrogène liquide et les résultats acquis dans ce travail pourront servir de points de comparaison. Nous estimons que pour obtenir une statistique équivalente à celle du lithium la période de mesure devrait être environ quatre fois plus longue.

Remerciements

Nous remercions vivement le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique de son aide financière qui a rendu possible la réalisation de ces expériences.

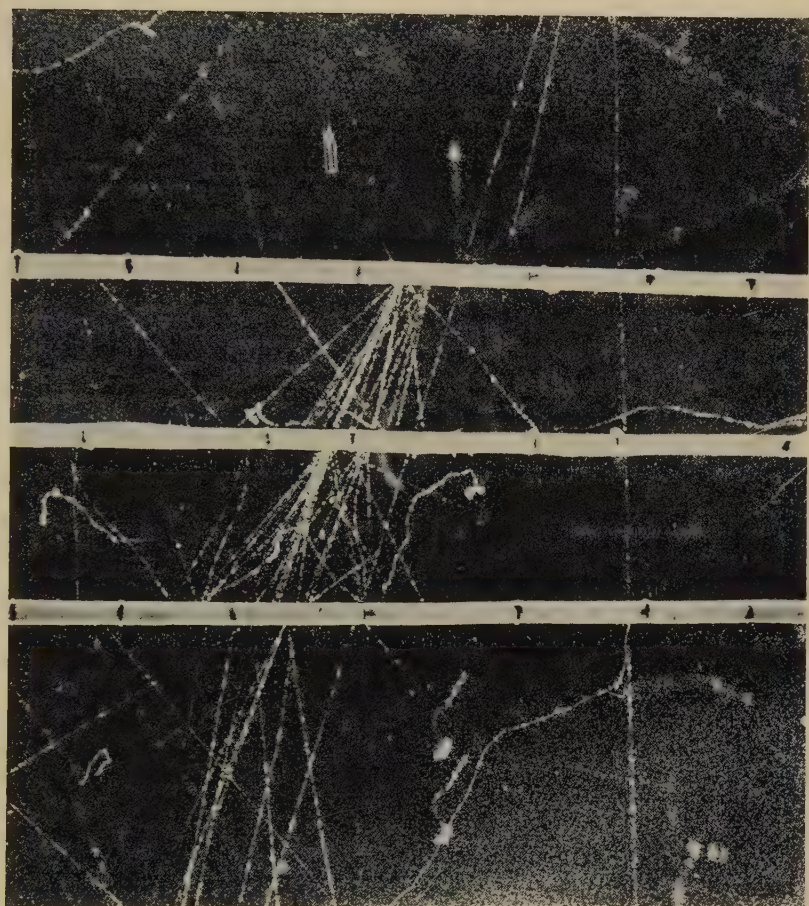
Nous devons au Fonds du Jubilé de l'Université de Zurich d'avoir pu acquérir différents appareils pour lesquels nous lui exprimons notre reconnaissance.

L'Administration de la Station de Recherche en Haute Montagne du Jungfrauoch nous a offert largement la place nécessaire à l'accomplissement de ces travaux et nous a accordé son aide bienveillante et efficace chaque fois qu'il lui était possible de faciliter notre tâche; nous tenons à lui exprimer ici notre très sincère gratitude.

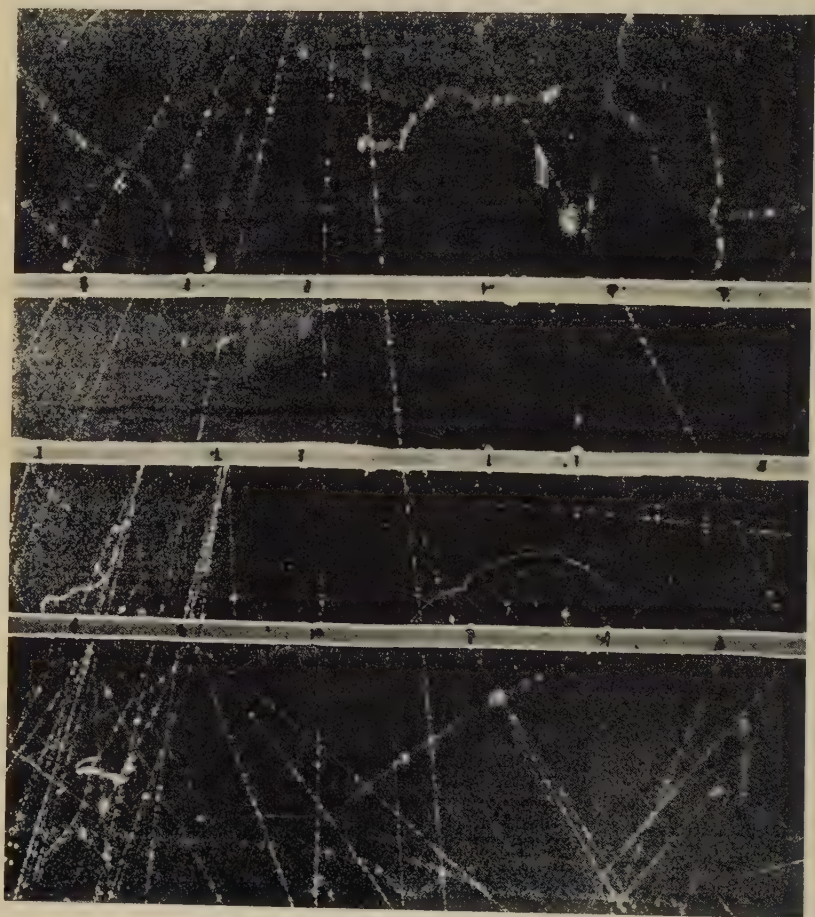
Nous remercions enfin bien cordialement l'atelier de mécanique de l'Institut de Physique de l'Université de Zurich qui a assuré la construction et le montage de la chambre de Wilson avec autant de soin que nous pouvions le souhaiter.

Références

- 1) MEYER et STODIEK, *Rev. Sci. Instr.* **24**, 76 (1953).
 - 2) ASKOWITH et SITTE, *Phys. Rev.* **97**, 159 (1955).
 - 3) FROELICH, HARTH et SITTE, *Phys. Rev.* **87**, 504 (1952).
 - 4) LOVATI, MURA, SUCCI et TAGLIAFERRI, *Nuo. Cim.* **8**, 271 (1951).
 - 5) FRANZINETTI et MORPURGO, *Nuo. Cim. Suppl.* **2**, 736 (1957).
 - 6) OTT, cf. réf.¹⁸).
 - 7) ROSSI et GREISEN, *Rev. Mod. Phys.* **13**, 240 (1941).
 - 8) OTT, *Z. für Naturforschung* **9a**, 6, 488 (1954).
 - 9) ROSSI, *High Energy Particles*, Prentice Hall Inc., New York 1952.
 - 10) DULLER et WALKER, *Phys. Rev.* **93**, 215 (1954).
 - 11) DEUTSCHMANN, *Z. für Naturforschung* **9a**, 6, 477 (1954).
 - 12) HEITLER et JANOSSY, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 374, 669 (1949).
 - 13) HEITLER et JANOSSY, *Helv. Phys. Acta* **23**, 417 (1950).
 - 14) TERREAUX, *Helv. Phys. Acta* **24**, 551 (1951).
 - 15) POWELL, *Rep. Progr. Phys.* **13**, 398 (1950).
 - 16) TERREAUX, *Nuo. Cim.* **9**, 1029 (1952).
 - 17) HEISENBERG, *Z. für Phys.* **126**, 569 (1949).
 - 18) HEISENBERG, *Vorträge über kosmische Strahlung*, Springer-Verlag, Berlin 1953.
-



Gerbe du lithium à trois secondaires chargés (dont un sort de la chambre au-dessus de la première plaque) et un méson π^0 reconnaissable aux deux cascades électro-
niques engendrées par ses photons de désintégration dans la plaque 1.



Gerbe du lithium à six secondaires chargés et un méson π^0 reconnaissable aux deux cascades électroniques engendrées par ses photons de désintégration dans la plaque 2.

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft

in Brugg, am 2. und 3. Mai 1959

Präsident: Prof. Dr. J. ROSSEL (Neuchâtel)

Sekretäre: Prof. Dr. J. ACKERET (Zürich)

Dr. K. P. MEYER (Basel)

Allgemeiner Teil

Als ordentliche Mitglieder wurden aufgenommen: A. COMUNETTI (Basel) V. STINGELIN (Zürich), M. VERDE (Basel), P. KOCH (Bern), IRIS GRÄNACHER (Basel), H. P. LOUIS (Zürich), BARBARA VINCENZ (Genève), E. GENEUX (Genève), H. RUEGG (Genève), J. SIERRO (Genève), ANNE-MARIE GERMANIER (Genève), H. SCHADE (Zürich), E. BUCHER (Zürich), W. GRÜEBLER (Neuchâtel), A. SUTER (Zürich), CL. BOVET (Neuchâtel), CH. MENOUD (Neuchâtel), CL. BAUMBERGER (Zürich), A. A. JACQUES (Zürich), A. Z. FAROOQI (Basel), J. BRUNNER (Zürich), E. SCHWARZ (Neuchâtel), J. W. MÜLLER (Zürich).

Dem im Dezember 1958 verstorbenen Prof. WOLFGANG PAULI, der Mitglied auf Lebenszeit in unserer Gesellschaft war, gedachte Prof. M. FIERZ in einem Nachruf, der hier nachfolgend wiedergegeben ist.

Die S. P. G. zählt zur Zeit 557 Mitglieder.

Die Jahresrechnung und der Revisorenbericht werden vorgelegt und genehmigt.

Prof. M. FIERZ, Redaktor der Helvetica Physica Acta, erstattet Bericht über die Situation unserer Zeitschrift.

Prof. P. HUBER, Präsident des Schweiz. Nationalkomitees für Physik, erstattet ebenfalls seinen jährlichen Bericht.

Die Versammlung wählt den neuen Vorstand, der nun folgende Zusammensetzung aufweist:

Präsident: Prof. Dr. H. STAUB (Zürich)

Vizepräsident: Prof. Dr. R. MERCIER (Lausanne)

Sekretäre: Prof. Dr. B. VITTOZ (Lausanne)

Prof. Dr. J. ACKERET (Zürich)

Als Rechnungsrevisoren wurden Prof. Dr. O. HUBER (Fribourg) und Dr. B. HAHN (Fribourg) gewählt. Als Delegierte im Senat der S. N. G. werden für die Amtsdauer 1959–1964 Prof. Dr. A. MERCIER (Bern) und Prof. Dr. E. MIESCHER, Stellvertreter (Basel), gewählt.

Zum Abschluss der Frühjahrstagung in Brugg trafen sich am Sonntagmittag noch ungefähr 30 Personen zu einem Ausflug über den Brugger Berg und ländlichem Mittagessen in Riniken.

Die nächste Tagung wird im Rahmen der 139. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 12./13. September 1959 in Lausanne stattfinden.

WOLFGANG PAULI (1900–1958)

Liebe Kollegen,

wie Sie wissen, ist Prof. W. Pauli im Dezember vorigen Jahres gänzlich unerwartet einer heimtückischen Krankheit erlegen. Für uns alle ist das ein grosser Verlust. Ich muss in diesem Kreise gewiss nicht das wissenschaftliche Werk dieses grossen Gelehrten würdigen, denn es ist ihnen ja allen bekannt. Solange Physiker forschen und denken werden, so lange wird auch Paulis Name genannt werden.

Der Verlust Paulis wird uns aber am heutigen Tage besonders schmerzlich bewusst; denn Pauli war ein treues Mitglied unserer Gesellschaft. Es hat kaum eine Frühjahrstagung gegeben, an der er nicht mit dabei war und so ist es das erste Mal seit vielen Jahren, dass er fehlt. Nicht nur seiner Bedeutung als Gelehrter halber war er eine Zierde unseres Kreises; sondern auch wegen seiner Persönlichkeit, die eine so starke, faszinierende Ausstrahlung hatte, waren unsere Tagungen, wenn immer er da war, lebendiger und interessanter. Wenn wir auch zu Zeiten seinen bissigen Humor gefürchtet haben, so wussten wir doch alle, dass er es im Grunde gut mit uns meinte. Seine Lebensfreude, sein tiefes Verständnis für menschliche Dinge haben die Liebe und Verehrung, die wir für ihn hegten stets auf's neue bestätigt. Darum wollen wir diesem einzigartigen Manne ein treues Andenken bewahren.

M. FIERZ

Wissenschaftlicher Teil

Die Beiträge aus dem Gebiet der angewandten Physik (8 Mitteilungen) erscheinen in der Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP).

Eine Bemerkung zum Pionen-Zerfall

von J. M. JAUCH*) and Y. YAMAGUCHI**)

(CERN – Theoretical Study Division)

Die von FEYNMANN und GELL-MANN¹⁾ vorgeschlagene Hypothese zur Erklärung der relativen Kopplungsstärke von V - und A -Wechselwirkung im β -Zerfall führt zu einer schwachen Kopplung der π -Mesonen mit den Leptonen in der Weise, dass zum Beispiel ein positives π -Meson zerfallen kann nach dem Schema

$$\pi^+ \rightarrow \pi^0 + e^+ + \nu. \quad (1)$$

Der Kopplungsterm im Hamiltonoperator ist von der Form

$$H_1 = \sqrt{2} G (\Phi^* \partial_\mu \Phi_0 - \Phi_0 \partial_\mu \Phi^*) (\bar{\varphi} \gamma^\mu (1 + \gamma_5) \psi). \quad (2)$$

Hier bedeutet

Φ, Φ^* die Feldoperatoren der geladenen Pionen,
 Φ_0 der Operator des neutralen Pions,
 φ der Spinor Operator für das Neutrino, und
 ψ der Spinor Operator für das Elektron.

Die Kopplungskonstante G hat den gleichen Wert wie im Vektor-Kopplungsterm des β -Zerfalls.

Die Übergangswahrscheinlichkeit nach dem Schema (1) ergibt mit der Störungsrechnung erster Ordnung:

$$d\Gamma = \frac{G^2}{2\pi^4} p^2 (\Delta - \sqrt{p^2 + m^2})^2 (1 + v \cos \vartheta) d\varphi d\omega_p. \quad (3)$$

Hier bedeutet p der Impuls des emittierten Elektrons, Δ die Massendifferenz des π_+ und des π_0 , v die Geschwindigkeit des emittierten Elektrons, in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit, ϑ der Winkel zwischen Neutrino und Elektron und $d\omega_p$ das Winkeldifferential des Elektrons. Die Winkelverteilung $(1 + v \cos \vartheta)$ entspricht einer Korrelation zwischen der Richtung von Elektron und Neutrino, welche die parallele Fortpflanzung der beiden Teilchen begünstigt.

Die totale Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich durch Integration über $d\varphi$ und über alle Richtungen $d\omega_p$ des ausgesandten Elektrons mit dem Resultat

$$\Gamma = \frac{2 G^2}{\pi^3} m^5 \cdot J.$$

Hier ist m die Elektronenmasse und J der Wert des Integrales

$$\left(\sqrt{\eta_0^2 + 1} \equiv \frac{\Delta}{m} \right).$$

*) Beurlaubt von State University of Iowa, Iowa City, Iowa, U.S.A.

**) Beurlaubt von Osaka City University, Osaka, Japan.

$$J = \int_0^{\eta_0} x^2 (\sqrt{\eta_0^2 + 1} - \sqrt{x^2 + 1})^2 dx$$

$$J = \frac{\eta_0^5}{30} - \frac{\eta_0^3}{12} + \frac{\eta_0}{4} + \frac{1}{4} \sqrt{1 + \eta_0^2} \ln (\eta_0 + \sqrt{1 + \eta_0^2}).$$

Für $\eta_0 = 8,9$ kann J mit guter Näherung durch den ersten Term ersetzt werden, also

$$J \simeq \frac{\eta_0^5}{30}.$$

Die totale Übergangswahrscheinlichkeit wird somit

$$\Gamma \simeq \frac{G^2 m^5 \eta_0^5}{15 \pi^3}.$$

Mit dem bekannten Wert für G ($\approx 10^{-49}$ erg cm³) findet man daraus für die mittlere Lebensdauer

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} = 2,4 \text{ sec.}$$

Eine entsprechende Rechnung für die Reaktion

$$K^0 \rightarrow K^+ + e^- + \nu$$

ergibt

$$\tau = 34 \text{ sec}$$

für eine Massendifferenz von 6,1 m.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ R. P. FEYNMANN and M. GELL-MANN, Phys. Rev. 109!, 193 (1958).

Systeme von Observablen in der Quantenmechanik

von J. M. JAUCH*)

(CERN, Theory Division, Genf)

Gemäss den Grundprinzipien der Quantenmechanik ist der Zustand eines physikalischen Systemes dann vollständig bestimmt, wenn an dem System eine maximale Zahl von miteinander verträglichen Messungen ausgeführt wurde¹⁾.

Bekanntlich wird eine Messung durch einen linearen, selbstadjungierten Operator in einem Hilbertraum dargestellt. Verträgliche Messungen entsprechen vertauschbaren Operatoren. Einem maximalen System von Messungen entspricht der wichtige Begriff des vollständigen Systems von vertauschbaren Operatoren.

Wir untersuchen hier die Frage, wie ein solches System mathematisch zu charakterisieren ist. Zunächst ist klar, dass die elementar algebraische Definition dieses Begriffes (nämlich als ein System von vertauschbaren

*) Beurlaubt von State University of Iowa, Iowa City, Iowa, U.S.A.

Operatoren, deren gemeinsame Eigenwerte nicht entartet sind), für Operatoren im Hilbertraum im allgemeinen nicht anwendbar ist, denn ein selbstadjungierter Operator braucht ja gar keine Eigenwerte zu besitzen.

Eine physikalisch sinnvolle und mathematisch streng gültige Definition eines solchen Systems erhält man auf folgende Weise: Man betrachte ein System γ von vertauschbaren selbstadjungierten Operatoren und der von ihnen erzeugte schwach abgeschlossene Ring von Operatoren²⁾ $a = \{ \gamma \}''$.

a besteht aus genau allen denjenigen beschränkten Operatoren, welche mit allen Operatoren vertauschbar sind, die ihrerseits mit allen Operatoren in γ vertauschen. Eine Messung aller Grössen in γ ist gleichzeitig eine Messung aller Grössen in a . Der Ring a ist abelsch, so dass $a \subset a'$.

Der Ring heisst maximal abelsch, wenn sein Kommutatorring a' auch abelsch ist; in diesem Fall ist

$$a = a'.$$

Das System γ ist nun *vollständig*, wenn der von ihm erzeugte Ring $a = \{ \gamma \}''$ *maximal abelsch* ist. Es gibt dann keine abelsche Erweiterung des Ringes.

In einem quantenmechanischen System ohne Superauswahlregeln³⁾ lässt sich die Existenz solcher vollständigen Systeme von Observablen leicht nachweisen.

Im elementaren endlichdimensionalen Fall lässt sich unschwer zeigen, dass jeder maximale abelsche Ring durch einen einzigen (geeignet gewählten) Operator erzeugt werden kann, dessen Eigenwerte alle nicht entartet sind. Dieser Satz lässt sich auf den unendlichdimensionalen Fall übertragen, wenn man den Begriff des einfachen Spektrum geeignet verallgemeinert, so dass er auch anwendbar ist, wenn keine Eigenwerte existieren.

In der physikalischen Interpretation der Quantenmechanik bedeutet dieses Resultat, dass die Messung eines vollständigen Systems von Observablen immer schon durch die Messung einer einzigen Observablen ersetzt werden kann.

Im Falle, dass Superauswahlregeln existieren, ist dieses Resultat nicht mehr gültig. Dies ist zum Beispiel immer dann der Fall, wenn das betrachtete System eine unbestimmte Zahl von Fermionen beschreibt.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ Es handelt sich hier um sogenannte Messungen erster Art, siehe W. PAULI, Handbuch der Physik, vol. 5, part 1, p. 73 (1958).
- ²⁾ F. J. MURRAY und J. v. NEUMANN, Annals of Math. 37, 120 (1936).
- ³⁾ Für diesen Begriff siehe G. C. WICK, A. S. WIGHTMAN und E. P. WIGNER, Phys. Rev. 88, 101 (1952).

Field Quantisation and Time Reversal in Real Hilbert Space

by E. C. G. STUECKELBERG*)

(Universities of Geneva and Lausanne)

The aim of this note is to understand why complex numbers occur in physics. For this reason we start formulating.

1) *The uncertainty principle* (u. r.) in real, finite or infinite dimensional (say ω_r -dimensional) Hilbert space over the real numbers (r.h.s.). Thus, unless otherwise stated, a *number* means a real number. Such numbers are the scalar product of two vectors $(\Phi, \Psi) = (\Psi, \Phi)$. The *transposed operator* is defined by $(\Phi, A \Psi) = (A^\dagger \Phi, \Psi)$. *Observables* are *symmetric operators* $F = F^\dagger$, $G = G^\dagger$, $H = H^\dagger, \dots$ If the commutators $[F, G]_- = -[F, G]_-^\dagger$ vanishes, F and G can be measured simultaneously. However, being antisymmetric, the expectation value of $[F, G]_-$ cannot be used for the u. r. The dimensionally correct expectation value $\langle -[F, G]_-^2 \rangle \geq 0$ can be shown to lead to a contradiction. Thus, the only possibility is to introduce for each pair of observables F, G an orthogonal and antisymmetric operator J^{**} commuting with F and G

$$[J, F]_- = [J, G]_- = 0, \quad J^\dagger = -J \quad J^\dagger J = J J^\dagger = 1, \quad (1)$$

which leads to $\langle \Delta F^2 \rangle \langle \Delta G^2 \rangle \geq 1/4 \langle J [F, G]_-^2 \rangle$.

If a universal J exists, the r.h.s. theory may be shown to be *equivalent to conventional theory in complex h.s.* (c.h.s.)***).

2) *Invariance*. If we postulate invariance with respect to the group $\mathfrak{L} = \{L\}$: $'x'^\alpha = L x'^\alpha = L'^\alpha_\alpha (x^\alpha + L^\alpha)$, $'g'^{\alpha\beta} = g'^{\alpha\beta}$ in n dimensional space time, an *orthogonal group* $\mathfrak{U} = \{U\}$ exists transforming multilocal observables according to

$$\begin{aligned} 'F'^{\alpha\beta} \dots ('x' y \dots) &= L'^\alpha_\alpha L'^\beta_\beta \dots F^{x\beta} \dots (L^{-1} 'x L^{-1} 'y \dots) \\ &= U^{-1} F'^{\alpha\beta} \dots ('x' y \dots) U. \end{aligned} \quad (2)$$

*) Supported by the Swiss Atomic Energy Commission and the Swiss National Research Fund.

) I am indebted to prof J. M. JAUCH for the remark, that each pair may have a different J (see *).

***) If $[J, A]_- = 0$, write J and A as Kronecker products:

$$J = j \times 1, \quad A = 1 \times A_r + j \times A_i, \quad j = (s^{-8}), \quad s^2 = 1 \quad (1a)$$

with A_r, A_i operators in $\omega_c (= \frac{1}{2} \omega_r)$ dimensional r. h. s. and decompose

Then the relation $\Psi = (\Psi_r \Psi_i), \quad \Phi = (\Phi_r \Phi_i).$

$$\langle \hat{\Phi}, \hat{A} \hat{\Psi} \rangle = ((\Phi_r - i\Phi_i), (A_r + iA_i) (\Psi_r + i\Psi_i)) = (\Phi, A\Psi) - i(\Phi, JA\Psi) \quad (1b)$$

exists between the one complex number $\langle \hat{\Phi}, \hat{A} \hat{\Psi} \rangle$, formed in c.h.s., and the two real numbers $(\Phi, A \Psi)$ and $(\Phi, JA \Psi)$ in r.h.s. In particular one finds $s = +1$ in (1a). If JAUCH, FINKELSTEIN and SPEISER's³⁾ *quaternion Hilbert space* q.h.s. is written in real form, the postulate of existence for operators A depending on *three anticommuting operators* J_1, J_2 and J_3 satisfying (1) leads to a contradiction. Thus the equivalence (1b) between r.h.s. and c.h.s. is not trivial, because it does not exist between r.h.s. and q.h.s.

If the vacuum state is postulated and $F(x)$ is a scalar observable, the vacuum expectation value

$$\langle J[F(x), F(y)]_- \rangle_0 = f(xy) = -f(yx) \quad (3)$$

is an antisymmetric invariant number which is different from zero only if the signature of the metric is of the *thermodynamic type* (see¹⁾²⁾):

$$\text{signat}(g)_n = \pm (+ + \cdots + -) \equiv \pm ((n-1) +, 1 -) \quad (4)$$

and we have the transformation law

$$\check{f}'(x'y) = \text{sig}(L'^n_n) \check{f}(L^{-1}{}'_x L^{-1}{}'_y) = \check{f}'(x'y). \quad (5)$$

Operators and numbers involving the sign function sig of $L'^n_n (= L'^4_4$ if $n=4$) in the transformation laws (as in (5)), shall be called *pseudochronous* and be marked by a $\check{}$. From (3) and (5) follows that

$$\check{J} = \text{sig}(L'^n_n) \check{J} = U^{-1} \check{J} U \quad (6)$$

is a pseudochronous operator (anti)commuting with U 's representing (pseudo)orthochronous transformations L . In the infinitesimal element

$$U = 1 + \delta\lambda^\mu (-\check{J} \check{\Pi}_\mu) + 1/2 \delta\omega^{\mu\nu} \check{J} \check{M}_{\mu\nu} \quad (7)$$

pseudochronous observables appear. They are related to the (ortho)chronous momentum energy tensor $\Theta^{\alpha\beta}$ and the pseudochronous surface element $d\check{\sigma}_\alpha d\check{\sigma}^\alpha < 0$, $d\check{\sigma}_n > 0$ by

$$\check{\Pi}_\mu = \int d\check{\sigma}_\alpha \Theta^\alpha_{\mu}, \quad \check{M}_{\mu\nu} = \int d\check{\sigma}_\alpha (x_\mu \Theta^\alpha_{\nu} - x_\nu \Theta^\alpha_{\mu}). \quad (8)$$

3) *Spinors*: $\gamma^z = \{\gamma^{zA}_B\}$ is an invariant vector-mixed bispinor in n -dimensional α -space and N -dimensional A -(spinor) space and thus a number. If $n=2m$ is even, two invariant fundamental bispinors exist, $\check{\varepsilon} = \{\check{\varepsilon}_{AB}\}$ and $\hat{\varepsilon} = \{\hat{\varepsilon}_{AB}\}$ having the property

$$\check{\varepsilon} \gamma^\alpha \check{\varepsilon}^{-1} = -\tilde{\gamma}^\alpha, \quad \hat{\varepsilon} \gamma^\alpha \hat{\varepsilon}^{-1} = \tilde{\gamma}^\alpha \quad (9) \quad *)$$

and transforming according to:

$$\left. \begin{aligned} \check{\varepsilon}' &= \text{sig}(L'^n_n) \quad \check{S}^{-1} \check{\varepsilon} S^{-1} = \check{\varepsilon} \\ \hat{\varepsilon}' &= \text{sig}(\det L'^i_i) \quad \hat{S}^{-1} \hat{\varepsilon} S^{-1} = \hat{\varepsilon} \end{aligned} \right\} \quad (10) \quad **)$$

Thus $\check{\varepsilon}_{AB} (\hat{\varepsilon}_{AB})$ is a pseudochronous (pseudochorous) number. The momentum-energy tensor

$$\Theta^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \check{J} (\check{\psi}^\dagger \gamma^\alpha \partial^\beta \psi - (\partial^\beta \check{\psi}^\dagger) \gamma^\alpha \psi + \frac{1}{2} \partial_\epsilon (\check{\psi}^\dagger \gamma^{\epsilon\alpha\beta} \psi) \quad (11)$$

(where $\check{\psi}_A = \check{\varepsilon}_{AB} \psi^B$ is a pseudochronous covariant spinor) is orthochronous (and orthochorous).

*) $\check{\varepsilon}$ corresponds to the matrix A , $\hat{\varepsilon}$ to B in complex spinor space (cf. JAUCH and ROHRlich, Theory of Photons and Electrons, A. Wesley Co., 1955, p. 429).

**) $\alpha, \beta \dots = 1$ to n , $i, k \dots = 1$ to $n-1$.

4) *The realisation of the ring* $\{\gamma\} = \{\gamma^0 (=1), \gamma^\alpha, \gamma^{\alpha_1 \alpha_2}, \dots, \gamma^{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \dots \alpha_n}\}$ with the minimum number of A -space dimensions $N = 2^{n/2} = 2^m$, for even $n = 2m$, is obtained from the pseudo-quaternion ring $\{p\} = (1, j, k, l)$

$$1 = (1 \ 1), \quad j = (1 \ -1), \quad k = (1 \ -1), \quad l = (1 \ 1) \quad (12)$$

by Kronecker products $\{\gamma\} = \{p\} \times \{p\} \times \dots = (p \times)^m$. The signature of $g^{\alpha\beta}$ is not free. If we introduce $\gamma^{n+1} = \gamma_{12\dots n}$ we obtain

$$\text{signat}(g)_{2m+1} = ((m+1) +, m-). \quad (13)$$

For $n = 2m$ we have to select $2n$ γ^x 's which give the *thermodynamic signature* (4). Thus, only

$$n \leq 4 \quad (14)$$

is possible. It is astonishing that (4) and (15) (one privileged orientation (= time), maximum of dimensions of space-time = 4) follow also from thermodynamics in general relativity^{1) 2)}.

The author is indebted to the CERN for its hospitality (in particular to prof. J. M. JAUCH).

Note added in proof: C. PIRON (Lausanne) has shown that the theorem in formula (14) is too narrow: The true theorem is

$$n = 2, 3, 4 \pmod{8} \quad (15)$$

i. e. $n = 10, 11, 12; n = 18, 19, 20$; etc. have also the thermodynamical signature of formula (5).

References

- 1) STUECKELBERG and WANDERS, *Helv. Phys. Acta* 26, 307 (1953).
- 2) STUECKELBERG, *Helv. Phys. Acta* 26, 417 (1953).
- 3) D. FINKELSTEIN, J. M. JAUCH and D. SPEISER, CERN 59-7 Theoretical Study Division 1959.

Transformation mésonique et symétries des interactions élémentaires

par H. RUEGG*)

(Institut de physique de l'Université, Genève)

1° Le groupe de transformation mésonique**) peut être généralisé aux interactions des nucléons avec des mésons chargés. Soit la fonction

$$\begin{aligned} L(\psi(l), \Phi^i(l)) = & -\frac{1}{2} (\bar{\psi} \gamma_\mu \partial_\mu \psi - \partial_\mu \bar{\psi} \gamma_\mu \psi) + \Phi_0(l) \bar{\psi} \psi + i g \bar{\psi} \gamma_5 \vec{\tau} \vec{\Phi}_5(l) \psi \\ & + i f \bar{\psi} \gamma_5 \gamma_\mu \vec{\tau} \vec{\Phi}_{\mu 5}(l) \psi + i \bar{\psi} \gamma_\mu \vec{\tau} \vec{\Phi}_\mu(l) \psi \\ & + i e \bar{\psi} A_\mu \gamma_\mu \frac{1 + \tau_3}{2} \psi + L_q \end{aligned} \quad (1)$$

*) Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse.

**) E. C. G. STUECKELBERG et A. PETERMANN, *Helv. Phys. Acta* 26, 506 (1953).

où $\psi = \begin{pmatrix} \psi_p \\ \psi_n \end{pmatrix}$, $l = l(x)$ est un paramètre continu, L_φ la Lagrangienne libre et d'interaction électromagnétique du méson π , $\vec{\varphi}_5$ le champ du méson π indépendant de l . Soit la transformation

$$\psi \rightarrow \psi(l) = e^{if\gamma_5 \vec{\tau} \vec{\varphi}_5 l} \psi(0). \quad (2)$$

Il existe alors des fonctions $\Phi^i(l)$ telles que L est invariant sous la transformation (2), donc indépendant de l .

$$\begin{aligned} \Phi_0(l) &= -m \cos(2f\bar{\varphi}l) + g\bar{\varphi} \sin(2f\bar{\varphi}l) \\ \vec{\Phi}_5(l) &= \left[g \cos(2f\bar{\varphi}l) + \frac{m}{\varphi} \sin(2l\bar{\varphi}l) \right] \vec{\varphi}_5 \\ \vec{\Phi}_{\mu 5}(l) &= \left\{ -\frac{1}{2f\bar{\varphi}} \sin(2f\bar{\varphi}l) (\partial_\mu \vec{\varphi}_5 + eA_\mu \vec{\Theta}_5) \right. \\ &\quad \left. - \left[\partial_\mu l + \frac{1}{\varphi^2} (\vec{\varphi}_5 \partial_\mu \vec{\varphi}_5) \left(l - \frac{1}{2f\bar{\varphi}} \sin(2f\bar{\varphi}l) \right) \right] \right\} \\ \vec{\Phi}_\mu(l) &= \frac{1}{2\bar{\varphi}^2} (1 - \cos(2f\bar{\varphi}l)) [(\partial_\mu \vec{\varphi}_5 + eA_\mu \vec{\Theta}_5) \times \vec{\varphi}_5] \end{aligned} \quad (3)$$

avec $\varphi = \sqrt{\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2}$ et $\vec{\Theta} = (-\varphi_2, \varphi_1, 0)$. On obtient resp. pour

$$l' = 0 \quad \text{et} \quad l'' = \frac{1}{2f\bar{\varphi}} \arctg\left(\frac{-g\bar{\varphi}}{m}\right)$$

$$L(\psi(0), \Phi^i(0)) = L_N + L_e + L_\varphi + ig\bar{\psi} \gamma_5 \vec{\tau} \vec{\varphi}_5 \psi \quad (4)$$

$$\begin{aligned} L(\psi(l''), \Phi^i(l'')) &= L_N + L_e + L_\varphi + if \cdot \frac{g}{2fm} \bar{\psi} \gamma_5 \gamma_\mu \vec{\tau} (\partial_\mu \vec{\varphi}_5 + eA_\mu \vec{\Theta}_5) \psi \\ &\quad + t.n.l. \end{aligned} \quad (5)$$

Les trois premiers termes de (4) et (5) représentent la Lagrangienne libre et l'interaction électromagnétique des nucléons et du méson π . Le dernier terme est non linéaire en φ . Les transformations (2) et (3) laissant la Lagrangienne totale invariante, la matrice S construite à partir de (4) et (5) est la même, ce qui montre l'équivalence des couplages PS et PV . Ainsi, la transformation de Dyson-Foldy est un cas particulier du groupe mésonique. Remarquons que les solutions (3) données dans cette note ne sont pas les plus générales que nous avons trouvées.

2° Considérons une fonction $L'(\psi(l), \Phi^i(l))$ analogue à (1) mais plus générale dans le sens qu'elle contient tous les termes qui ne conservent pas la parité et le spin isotopique, et soit la transformation

$$\psi \rightarrow \psi(l) = e^{if(1 \pm \gamma_5) \vec{\tau} \vec{\varphi}_5 l} \psi(0) \quad (6)$$

et cherchons les fonctions $\Phi^i(l)$ qui laissent L' invariant. On peut alors démontrer le théorème suivant:

Hypothèse: L' est invariant par rapport à (6), les masses nues des nucléons étant égales.

Conclusion: L' est invariant par rapport à P et C séparément et conserve le spin isotopique*).

3° Les interactions de Fermi $\sum_{i \neq j} (\bar{\psi}_i O_r \vec{\tau}_+ \psi_i) (\bar{\psi}_j O_r \vec{\tau}_- \psi_j)$ ne sont invariantes sous la transformation $\psi_j(l) = e^{i/(1 \pm \gamma_5) \vec{\tau} \vec{\Phi}_5^l} \psi_j(0)$ que pour $O_r = (1 \pm \gamma_5) \gamma_\mu$. Les indices i et j désignent les paires $\begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \nu \\ e^- \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \nu \\ \mu^- \end{pmatrix}$.

En conclusion, l'invariance sous (6) a pour conséquence la conservation de la parité et du spin isotopique dans les interactions de Yukawa des nucléons avec le méson π , et la non-conservation de la parité dans les interactions de Fermi, avec interdiction des couplages S , PS et T . La transformation (6) laisse invariante la Lagrangienne totale, les courants barionique et leptonique $\bar{\psi}_j \gamma_\mu \psi_j$ et les expressions $\bar{\psi}_j \gamma_5 \gamma_\mu \psi_j$, $\bar{\psi}_j (\Phi_0^{(j)} + i \gamma_5 \vec{\tau} \vec{\Phi}_5^{(j)}) \psi_j$ et $\Phi_0^2 + \Phi_5^{2**}$.

Un compte rendu détaillé sera publié ultérieurement. Ce travail a été effectué sous la direction du prof. E. C. G. STUECKELBERG et du Dr A. PETERMANN. L'auteur remercie le CERN pour son hospitalité.

Zur Frage der Ladungsquantisierung

VON D. FINKELSTEIN, J. M. JAUCH und D. SPEISER
(CERN)

BIRKHOFF und v. NEUMANN¹⁾ haben im Jahre 1936 gezeigt, dass es für die begriffliche Grundlegung der Quantenmechanik genügt, den Hilbertraum, dessen (auf 1 normierte) Vektoren die möglichen Zustände eines physikalischen Systems darstellen, über einem Zahlkörper, der aber notwendig kommutativ sein muss, zu errichten. Nach einem Theorem von Frobenius gibt es nur drei zusammenhängende stetige Körper: die reellen Zahlen, die komplexen Zahlen und die Quaternionen²⁾. Üblicherweise wird der QM ein Hilbertraum H^c über den komplexen Zahlen zugrundegelegt³⁾. Die Autoren haben nun versucht die QM in einem Hilbertraum H^q über den Quaternionen zu formulieren, und so den Rahmen der QM zu erweitern. Es scheint nämlich verlockend, den Umstand, dass die Quaternionen eine Darstellung der 3 dim. Drehgruppe O^3 gestatten, mit dem sogenannten I -Spin in Zusammenhang zu bringen.

*) Sauf le terme électromagnétique, qui subsiste.

**) Les solutions (3) pour $\Phi_0^{(j)}$ et $\vec{\Phi}_5^{(j)}$ restent valables pour les nucléons, mais doivent être légèrement modifiées pour les leptons. $\Phi_{\mu 5}^{\nu}$ et Φ_{μ}^{ν} doivent aussi être modifiés.

Der Satz von BIRKHOFF und v. NEUMANN zeigt, dass eine QQM begrifflich möglich und die wohl schwächste denkbare Erweiterung der gewöhnlichen CQM ist. In 3 preprints wurde gezeigt, dass die mathematischen Begriffe und Hilfsmittel der QM weiter sinnvoll verwendet werden können⁴⁾. Insbesondere wurde für die Hermitischen und die unitären Operatoren die Existenz eines Spektrums und einer Spektralzerlegung bewiesen. Ferner wurde gezeigt, dass die allgemeinsten Automorphismen des H^q die «counitären» Transformationen sind. Eine counitäre Transformation U^c ist definiert durch: $(U^c \varphi, U^c \psi) = (\varphi, \psi)^c$, wenn q^c ein Quaternion aus der Klasse aller Quaternionen mit derselben Norm und demselben Realteil wie das Quaternion q ist. Diese Klasse ist eine stetig zusammenhängende Menge.

Der Umstand, dass die Multiplikation der Quaternionen nicht kommutativ ist, erschwert die Formulierung einer Mehrteilchentheorie. Es gelingt jedoch eine Art Diracgleichung hinzuschreiben.

Die Erweiterung des Zahlkörpers bringt nun aber eine Erweiterung der Gruppe der Eichtransformationen mit sich: die Forderung, die Gleichungen sollen invariant sein, nicht nur gegenüber einer Transformation

$$\psi \rightarrow \psi' = q \psi \quad |q| = 1, q = \text{const.} \quad (1)$$

sondern auch gegenüber

$$\psi \rightarrow \psi' = q(x) \psi \quad |q| = |q(x)| = 1 \quad (2)$$

kann wie in der CQM durch Einführung eines Eichfeldes erfüllt werden.

Wie UTYIAMA⁵⁾ allgemein gezeigt hat, ist das Eichfeld durch diese Forderung eindeutig bestimmt. Das Eichfeld, zu dem man in der QQM geführt wird, hat die Struktur des Feldes, das YANG und MILLS⁶⁾ untersucht haben, ausgehend von der sog. I -Spin-Gruppe. Der Umstand, dass die Gruppe der Transformationen (1) zur Drehgruppe O^3 isomorph und also nicht abelsch ist, hat (nebst anderen) drei wichtige Konsequenzen:

1. Die Feldgleichungen des Eichfeldes sind Nichtlinear: das Feld transportiert seine eigene Ladung. (Die nichtlinearität der Gleichungen macht es u. a. schwierig die Frage nach der Masse der Feldquanten zu beantworten.)

2. Die Operatoren, die den «Eichtransport» bestimmen $d_\mu \equiv \partial_\mu - A_\mu$ müssen die Jacobische Identität erfüllen, d. h. mit $F_{\mu\nu} = [d_\mu, d_\nu]$ muss gelten:

$$[d_\lambda, [d_\mu, d_\nu]] + \text{cycl.} + \text{cycl.} \equiv 0.$$

Diese Gleichungen sind das Analogon zum 1. Maxwellschen Quadrupel. Da diese Ausdrücke aber infolge ihrer Herleitung identisch Null sein müssen, ist es nicht möglich, sie auf der rechten Seite durch Inhomogen-

gencitäten zu ergänzen (das Analogon zu einem magnetischen 4er-Strom), wie das in der CQM (Maxwellsche Gleichungen) möglich wäre.

3. Die Eichtransformationen sind eine Darstellung der Eichgruppe im Hilbertraum H^0 . Die Eichgruppe der CQM ist die abelsche Drehgruppe O^2 . Ihre irreduziblen Darstellungen sind alle vom 1. Grad und mit e^{iQ} ist auch e^{irQ} (r irgendeine reelle Zahl) eine mögliche Darstellung; infolgedessen ist mit Q auch rQ eine Kopplung eines Teilchens an das Eichfeld, d. h. alle Ladungen $-\infty < Q < \infty$ sind formal zugelassen. Wiederum schliesst die Tatsache, dass die Gruppe O^3 nicht abelsch ist, eine solche Möglichkeit aus: ausser der Darstellung durch die Einheit existiert nur eine Darstellung von der 1. Ordnung: alle Elementarteilchen die man in die Theorie einführen will, sind mit derselben Ladung an das Eichfeld gekoppelt. Daneben existieren die (quaternionischen) Darstellungen von höherer Ordnung, die wir in Part III angegeben haben. Es scheint kein Grund vorzuliegen, sie auszuschliessen, ihre Bedeutung ist aber nicht abgeklärt, und wir behalten uns vor, darauf zurückzukommen.

Wir möchten zum Schluss darauf hinweisen, dass das Yang-Mills-Feld (die Formulierung dieses Feldes im Rahmen der CQM gestattet den Gebrauch einer zusätzlichen imaginären Grösse i !) in einer neueren Arbeit von SALAM und WARD⁷⁾ im Zusammenhang mit dem Elementarteilchenproblem verwendet worden ist. Ob eine solche Formulierung in der QQM möglich ist, bleibt noch offen.

Literatur

- 1) G. D. BIRKHOFF und J. V. NEUMANN, *Annals of Math.* 33, 163 (1932).
- 2) Vgl. L. PONTRJAGIN, *Topologische Gruppen*, B. G. Teubner, 1957. IV. Kapitel.
- 3) Für die Möglichkeit einer reellen QM vergleiche die Mitteilung von E. C. G. STUECKELBERG in diesem Heft. Die Autoren sind Prof. STUECKELBERG für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.
- 4) Vgl. D. FINKELSTEIN, J. M. JAUCH, D. SPEISER, «Notes on Quaternion Quantum Mechanics», Part I, II, III. CERN, Theoretical Study Division.
- 5) R. UTYIAMA, *Phys. Rev.* 107, 1597 (1956).
- 6) C. N. YANG und R. L. MILLS, *Phys. Rev.* 86, 181 (1954).
- 7) A. SALAM und J. C. WARD, *Nuovo Cimento*, Vol. XI, No. 4, p. 568, 1959.

Amélioration du Plateau des Compteurs G. M. à Remplissage Argon-Alcool

par J. KERN et O. HUBER
(Fribourg, Université)

Erscheint ausführlich in *Helv. Phys. Acta* 32, 332 (1959).

Détermination du pouvoir d'arrêt moyen et de l'énergie absorbée en milieu irradié

par G. JOYET

(Laboratoire du Bétatron et des Isotopes
de l'Institut Universitaire de Radiologie, Zurich)

Dans la gamme des rayons X, des rayons γ ou des radiations de freinage qui s'étend de 200 keV à 30 MeV, de nombreux effets biologiques, chez les mammifères, apparaissent comme peu dépendants de l'énergie maximum du rayonnement, si la dose, au lieu d'être mesurée par l'ionisation dans l'air (dose d'exposition), est mesurée par l'énergie absorbée, dans le milieu vivant irradié (dose absorbée). Par ailleurs, au-dessus de 3 MeV, la dose d'exposition n'est plus définie¹⁾.

La mesure de l'énergie absorbée par calorimétrie qui exige des mesures à 10^{-5}°C près^{2) 3)} n'est possible que dans les métaux conducteurs ou dans des liquides tels que l'eau. Elle ne paraît guère praticable dans les tissus vivants.

En 1928, puis en 1936, L. H. GRAY^{4) 5)} a proposé de déterminer l'énergie absorbée à partir de la mesure de l'ionisation N_a dans une cavité pratiquée dans le milieu irradié et remplie d'air. L'énergie E_m absorbée par unité de masse du milieu irradié à l'endroit où se trouve la cavité suffisamment petite, est liée à l'ionisation N_a , en nombre de paires d'ions par gramme d'air, par la relation

$$E_m = N_a W_a \frac{\overline{Sm}}{\overline{Sa}}$$

dite relation de BRAGG-GRAY. Celle-ci est adoptée par la Commission Internationale des Unités en Radiologie¹⁾. W_a est l'énergie nécessaire pour former une paire d'ions dans l'air. La relation suppose que le spectre d'électrons secondaires *traversant* un volume élémentaire est le même dans le milieu irradié et dans la cavité gazeuse (ce spectre est nettement différent du spectre d'électrons *produits* dans un volume élémentaire du milieu ou du gaz⁶⁾). Dans un théorème, U. FANO⁷⁾ a montré théoriquement l'identité des spectres secondaires dans la cavité et dans le milieu lorsque la composition atomique du gaz et du milieu sont les mêmes.

\overline{Sm} et \overline{Sa} sont respectivement les valeurs moyennes du pouvoir d'arrêt du spectre des électrons secondaires dans le milieu et dans l'air. Le rapport $\overline{Sa}:\overline{Sm}$ a été calculé théoriquement par L. V. SPENCER et F. H. ATTIX⁸⁾ pour des chambres d'ionisation à extrapolation et à air en admettant l'identité des deux spectres secondaires, mais en tenant compte des dimensions de la chambre, pour les spectres secondaires de ^{60}Co , ^{137}Cs et ^{198}Au . Pour les rayonnements γ de ces 3 isotopes, les valeurs théoriques de $\overline{Sm}:\overline{Sa}$ diffèrent peu des valeurs expérimentales établies par

ATTIX et DE LA VERGNE⁸⁾ lorsque le numéro atomique du milieu n'est pas trop différent de celui de l'air ($Z = 6$ à 13), ce qui justifie l'adoption d'un spectre électronique secondaire identique dans le milieu et dans la chambre.

La valeur du rapport $\overline{Sm}:\overline{Sa}$ (ou son inverse) déterminée pour un spectre incident et un milieu déterminé, permet donc, à l'aide d'une mesure d'ionisation et de la relation de Bragg-Gray, de calculer l'énergie absorbée au point considéré du milieu irradié. La composition atomique des milieux biologiques n'étant pas toujours connue, et les spectres X ou γ d'irradiation très variables, il ne paraît pas praticable de déterminer théoriquement un grand nombre de valeurs du rapport $\overline{Sm}:\overline{Sa}$. En revanche, on peut déterminer expérimentalement le rapport des pouvoirs d'arrêt moyens de différents milieux, pour un même spectre, à l'aide des considérations suivantes:

L'expérience montre que pour des spectres de rayons X au-dessus de 150 keV, des rayons γ (^{60}Co) et des radiations de freinage jusqu'à 40 MeV, l'ionisation dans une cavité en fonction de la profondeur suit une loi exponentielle après avoir dépassé, à l'entrée dans le milieu, la zone de transition⁹⁾. Pour tenir compte de cette zone, on peut remplacer la courbe réelle par une courbe exponentielle de même pente et de même intégrale de 0 à l^∞ en fonction de la profondeur x . L'ionisation dans une cavité d'air s'exprime ainsi par

$$N_a = N_{a0} e^{-\mu x}$$

où N_{a0} est l'ionisation extrapolée à l'origine.

Dans la région exponentielle de la courbe d'ionisation, il apparaît raisonnable de supposer que la répartition en énergie des électrons secondaires reste invariable et indépendante de la profondeur. Le rapport $\overline{Sm}:\overline{Sa}$ peut donc être supposé constant pour un spectre incident et un milieu déterminé. Si E_i est l'énergie incidente qui provoque à la profondeur x l'ionisation N_a , l'on a:

$$E_i = \frac{N_{a0}}{\mu} W_a \frac{\overline{Sm}}{\overline{Sa}}.$$

Enfin, si des milieux différents 1, 2, 3... sont exposés au même spectre et à la même énergie incidente E_i , on obtient la relation

$$\frac{N_{a01}}{\mu_1} \overline{Sm}_1 = \frac{N_{a02}}{\mu_2} \overline{Sm}_2 = \frac{N_{a03}}{\mu_3} \overline{Sm}_3 \dots \quad (1)$$

La mesure des courbes d'ionisation dans les milieux 1, 2, 3... permet de déterminer les rapports des pouvoirs d'arrêt de ces milieux pour le même spectre. On pourra déterminer les pouvoirs d'arrêt relativement à

celui de l'air, si l'on mesure l'ionisation dans un milieu dont l'absorption gamma est équivalente à celle de l'air (fantôme artificiel ou air comprimé).

La relation (1) suppose que l'énergie dissipée latéralement par diffusion est négligeable, ce qui n'est pas le cas habituellement pour les faisceaux d'irradiation qui ont des dimensions radiales limitées. En munissant le faisceau de collimateurs annulaires, on pourra déterminer la part de l'ionisation dans l'axe du faisceau qui provient de la diffusion latérale et apporter à la courbe d'ionisation les corrections appropriées correspondant à un faisceau dont l'intensité est radialement constante.

Bibliographie

- ¹⁾ Report of the International Commission on Radiological Units and Measurements, 1956, NBS, Handbook 62.
- ²⁾ J. S. LAUGHLIN et al., Am. J. of Roentgenology, Rad. Th. and Nucl. Med. *70*, 294 (1953).
- ³⁾ J. McELHINNEY et al. Rad. Res. *6*, 40 (1957).
- ⁴⁾ L. H. GRAY, Proc. of R. Soc. *156*, 578 (1936).
- ⁵⁾ L. H. GRAY, Proc. Cambridge Phil. Soc. *40*, 72 (1944).
- ⁶⁾ L. V. SPENCER, and U. FANO, Phys. Rev. *93*, 237 (1954).
- ⁷⁾ U. FANO, Rad. Res. *1*, 237 (1954).
- ⁸⁾ L. V. SPENCER, and F. H. ATTIX, Rad. Res. *3*, 239 (1955).
- ⁹⁾ G. J. HINE, and G. L. BROWNELL, Radiation dosimetry (Academic Press, 1956), Chap. 12.

Flüssigkeiten zur Verwendung in grossen Blaskammern

von B. HAHN, A. W. KNUDSEN und G. RIEPE
(Fribourg, Universität)

Erscheint im Review of Scientific Instruments.

Gamma-Spektrograph für Gamma-Energien von 5-20 MeV

von R. McALLISTER und W. PFEIFFER
(Zürich, Universität)

Kein Manuskript eingegangen.

Monoenergetische Positronen im Bi²⁰⁸-Zerfall

von J. H. BRUNNER, H. J. LEISI, C. F. PERDRISAT und P. SCHERRER
(Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Eine ausführliche Arbeit wird in den Helv. Phys. Acta erscheinen.

Siehe auch: J. H. BRUNNER, H. J. LEISI, C. F. PERDRISAT, and P. SCHERRER, Phys. Rev. Lett. *2*, 207 (1959).

(n, γ)-Spektren von Jod, Caesium und Iridium

VON R. BALZER, H. KNOEFFEL, J. LANG, P. STOLL UND W. WÖLFELI
(Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Mit einem Paarspektrometer hoher Empfindlichkeit¹⁾ wurden am Swimmingpool-Reaktor «Saphir» in Würenlingen einige bisher unbekannte (n, γ)-Spektren schwerer Kerne im Energiebereich über 3 MeV ausgemessen. Es handelt sich um komplizierte Gammaspektren, die an das Auflösungsvermögen des Spektrometers grosse Anforderungen stellen. In unserem Fall hat die einzelne Gammalinie eine experimentell festgestellte Halbwertsbreite von 105 keV, was bei 6 MeV einem Auflösungsvermögen von weniger als 2% entspricht. Dank der speziell einfachen Form der Einzellinie ist es möglich, das gemessene Spektrum relativ einfach aufzulösen.

Die absolute und relative Empfindlichkeit des Paarspektrometers wurde theoretisch und experimentell bestimmt. Damit ist es möglich, bei jeder aufgelösten Gammalinie nicht nur die Energie, sondern auch ihre Intensität in Anzahl Quanten pro 100 Neutroneneinfänge anzugeben.

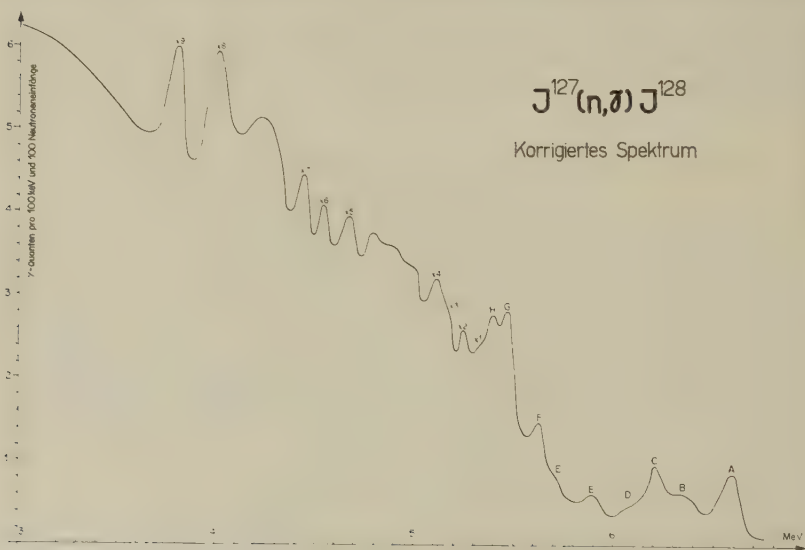


Fig. 1.

Die Intensität wurde durch Vergleich mit der 8,99 MeV Gammalinie des Nickels, das der Targetsubstanz beigemischt wurde, erhalten. Die Intensität dieser Eichlinie wurde auf ähnliche Art mit der bekannten 7,38-MeV-Linie, die bei Neutroneneinfang an Pb^{207} entsteht und mit der 2,75-MeV-Linie aus der Gammakaskade, welche dem Zerfall des Na^{24} folgt, be-

stimmt. Für dieses Experiment musste eine Na-Target von 130 Curie hergestellt werden.

Tabelle 1

a) Jod ¹²⁸ Theor. n-BE 6,304 MeV		b) Caesium ¹³⁴ Theor. n-BE 6,155 MeV	
MeV	γ - pro 100 n	MeV	γ - pro 100 n
<i>A</i> 6,71 \pm 0,02	1,3 \pm 0,3	<i>A</i> 6,702 \pm 0,015	1,4 \pm 0,2
<i>B</i> 6,45 \pm 0,03	0,7 \pm 0,2	<i>A'</i> ? 6,52 \pm 0,03	0,2
<i>C</i> 6,29 \pm 0,03	1,1 \pm 0,3	<i>B</i> 6,365 \pm 0,025	0,6 \pm 0,2
<i>D</i> 6,16 \pm 0,04	0,2 \pm 0,1	<i>C</i> 6,185 \pm 0,020	2,3 \pm 0,4
<i>E</i> 5,99 \pm 0,03	0,7 \pm 0,2	<i>D</i> 6,060 \pm 0,025	1,5 \pm 0,3
<i>E'</i> 5,86 \pm 0,04	0,5 \pm 0,2	<i>E</i> 5,945 \pm 0,025	1,5 \pm 0,3
<i>F</i> 5,75 \pm 0,03	1,9 \pm 0,4	<i>F</i> 5,815 \pm 0,025	1,5 \pm 0,3
<i>G</i> 5,57 \pm 0,03	3,7 \pm 0,5	<i>G</i> 5,725 \pm 0,025	1,4 \pm 0,3
<i>H</i> 5,50 \pm 0,03	2,5 \pm 0,4	<i>H</i> 5,638 \pm 0,025	3,5 \pm 0,8
<i>X</i> ₁ 5,43		<i>I</i> 5,505 \pm 0,025	3,9 \pm 0,9
<i>X</i> ₂ 5,35		<i>K</i> 5,395 \pm 0,025	2,5 \pm 0,6
<i>X</i> ₃ 5,27		<i>L</i> 5,285 \pm 0,025	4,5 \pm 0,9
<i>X</i> ₄ 5,21		<i>X</i> ₁ 5,03	
<i>X</i> ₅ 4,78		<i>X</i> ₂ 4,84	
<i>X</i> ₆ 4,65		<i>X</i> ₃ 4,70	
<i>X</i> ₇ 4,56		<i>X</i> ₄ 4,63	
<i>X</i> ₈ 4,15		<i>X</i> ₅ 4,51	
<i>X</i> ₉ 3,92			
c) Iridium Theor. n-BE 192 6,099 MeV 194 5,857 MeV			
MeV	γ - pro 100 n	MeV	γ - pro 100 n
<i>A</i> 6,085 \pm 0,015	1,1 \pm 0,4	<i>G</i> ? 5,48 \pm 0,04	1,7 \pm 0,6
<i>B</i> 5,97 \pm 0,02	1,3 \pm 0,4	<i>H</i> 5,34 \pm 0,03	1,7 \pm 0,6
<i>C</i> 5,92 \pm 0,03	0,9 \pm 0,4	<i>X</i> ₁ 5,14	
<i>D</i> 5,77 \pm 0,03	1,5 \pm 0,4	<i>X</i> ₂ 4,79	
<i>E</i> 5,67 \pm 0,03	2,5 \pm 0,8	<i>X</i> ₃ 4,60	
<i>F</i> ? 5,59 \pm 0,04	1,7 \pm 0,6	<i>X</i> ₄ 4,50	

Das Resultat ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Für jede mit einem Buchstaben bezeichnete Linie sind Energie und Intensität angegeben. Beim Iridium (Isotope Ir¹⁹¹, Ir¹⁹³) sind die Intensitäten bezüglich dem natürlichen Isotopengemisch angegeben. Die Bezeichnungen X 1, X 2, ... deuten im Gegensatz darauf hin, dass es sich nicht unbedingt um einzeln aufgelöste Linien handelt; der angegebene Energiewert bezeichnet den Schwerpunkt einer Liniengruppe (maximal 3 Linien), wovon eine Linie

besonders stark sein mag. Figur 1 zeigt am Beispiel des Jods ein für die Spektrometerempfindlichkeit korrigiertes (n, γ)-Spektrum.

Die Diskussion der Spektren folgt mit der Beschreibung der Apparatur und der weiteren Experimente in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Arbeit.

Literatur

- ¹⁾ H. KNOEFFEL, CH. MENOUD und P. STOLL, *Helv. Phys. Acta* **31**, 330 (1958);
R. BALZER, H. KNOEFFEL, P. STOLL und W. WÖFLI, *Helv. Phys. Acta* **31**, 328 (1958).

($p, n\gamma$)-Reaktionen an Co^{59} und As^{75}

von B. LOBKOWICZ und P. MARMIER

(Cyclotron-Laboratorium, Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Durch Untersuchung der bei ($p, n\gamma$)-Reaktionen an Co^{59} und As^{75} entstehenden Gammaskpektren wurden die Niveauschemata von Ni^{59} und Se^{75} ermittelt.

Der 4-MeV-Protonenstrahl des ETH-Cyclotrons fällt auf die Target. Die Gammastrahlung wird mit Hilfe von zwei NaJ(Tl) -Kristallen von $1'' \times 1''$ und $2'' \times 2''$ mit Du Mont 6292 Photomultipliern beobachtet. Die elektrischen Impulse werden in einer fast-slow-Koinzidenzapparatur mit einer Auflösungszeit von $2\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-7}$ sec registriert. In

Tabelle 1

Relative Intensitäten der Gammalinien

$\text{Co}^{59}(p, n\gamma)\text{Ni}^{59}$		$\text{As}^{75}(p, n\gamma)\text{Se}^{75}$	
E_γ (keV)	J_{rel}	E_γ (keV)	J_{rel}
330	100	110	10
450	17	135	23
880	21	285	100
990	40	430	14
1170	22	610	20
1320	24	670	3
1410	13	780	6
		850	12
		990	11
		1130	4

Tabelle 1 sind die Energien und relativen Intensitäten der beobachteten Gammalinien angegeben. Beim Kobalt wird eine Target von ca. 10mg/cm^2 verwendet, während in der ca. 1 mm dicken Arsentarget die Protonen vollständig abgebremst werden. Der von den Comptonverteilungen höherer Linien und von den Neutronen herrührende Untergrund beschränkt

die Genauigkeit der angegebenen Intensitäten. Die Fehlergrenze beträgt ca. 30%. Die Zuordnung der γ -Linien zu einer (p, n)-Reaktion erfolgte durch (γ , n)-Koinzidenzmessungen. Die im Ni^{59} gefundenen Niveaus

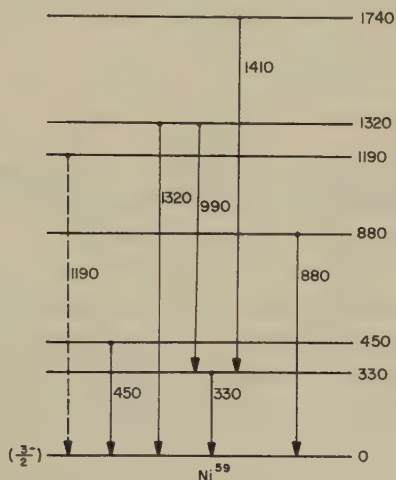


Fig. 1

Niveauschema von Ni^{59} .

(Fig. 1) stimmen mit denjenigen überein, die mittels (d, p)- und (n, γ)-Reaktionen ermittelt wurden¹⁾. Figur 2 zeigt das Niveauschema von Se^{75} . Das von ELWYN u. a.²⁾ beobachtete 570-keV-Niveau finden wir nicht.

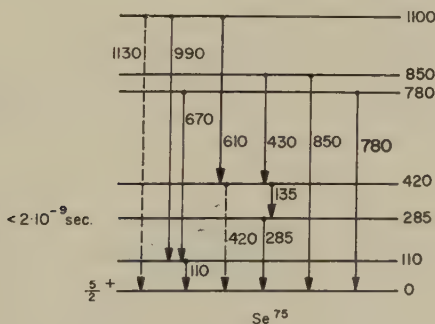


Fig. 2

Niveauschema von Se^{75} .

Die Linie von 1130 keV ist dem direkten Übergang des 1100 keV-Niveaus in den Grundzustand zugeschrieben, obwohl die Energien nicht ganz übereinstimmen.

Wir können auch nicht ausschliessen, dass ein Teil der 430-keV-Linie dem direkten Übergang des 420-keV-Niveaus in den Grundzustand entspricht. Die Lebensdauer des 285-keV-Niveaus muss auf Grund verzögerter Koinzidenzmessungen kleiner als $2 \cdot 10^{-9}$ sec sein.

Literatur

¹⁾ J. W. BUTLER und C. R. GOSETT, Phys. Rev. 109, 863 (1958).

²⁾ A. J. ELWYN et al., Phys. Rev. 112, 1200 (1958).

Absolutmessung zweier Fluorresonanzen

VON A. LIPPOLD, J. W. MÜLLER, H. H. STAUB und H. WINKLER
(Universität Zürich)

Die genauen Energiewerte für die beiden $F^{19}(p, \alpha \gamma)O^{16}$ -Resonanzen zwischen 1,3 und 1,4 MeV sind in den letzten Jahren mehrmals bestimmt worden¹⁻⁴⁾. Da frühere Messungen zu sehr unterschiedlichen Resultaten geführt hatten, schien es angebracht, die wiederholt als Referenzpunkte verwendeten Energiewerte durch eine Absolutmessung neu zu bestimmen.

Als Energieanalysator für die in einem Van de Graaff Generator beschleunigten Protonen diente ein homogener 180° -Magnet von 1 m Durchmesser. Die Messapparatur entsprach im wesentlichen der früher beschriebenen⁵⁾. Als Target wurde im Vakuum aufgedampftes CaF_2 verwendet.

Fig. 1 zeigt zwei der gemessenen γ -Ausbeutekurven. Bei der Berechnung der Resonanzenergien und Halbwertsbreiten wurden für folgende Effekte Korrekturen angebracht:

1. Energieabhängigkeit der penetrability.
2. Einfluss benachbarter Resonanzen.
3. Targetdicke und straggling bei dünner Target.

Autoren	$E_{\text{res}}(\text{keV})$	$\Gamma(\text{keV})$
1344 keV		
BENETT et al. ¹⁾	1335	4,8
CHAO et al. ²⁾	1355	8,6
BARNES ³⁾	$1346 \pm 1,5$	4,5
HUNT and FIRTH ⁴⁾	$1348 \pm 1,3$	$5,6 \pm 0,5$
Vorliegende Arbeit	$1344,5 \pm 1,0$	$4,5 \pm 1,0$
1373 keV		
BENETT et al. ¹⁾	1363	15
CHAO et al. ²⁾	1381	15,0
BARNES ³⁾	$1372 \pm 1,5$	15
HUNT and FIRTH ⁴⁾	$1375 \pm 1,4$	$11,0 \pm 1,0$
Vorliegende Arbeit	$1373,0 \pm 1,0$	$13,5 \pm 1,0$

In der folgenden Tabelle sind die vorläufigen Ergebnisse zusammen mit bisherigen Resultaten angegeben. Da die Form der Resonanz bei 1344 keV durch die höher liegende stark gestört wird, ist eine zuverlässige Bestimmung ihrer Halbwertsbreite nicht ohne weiteres möglich.

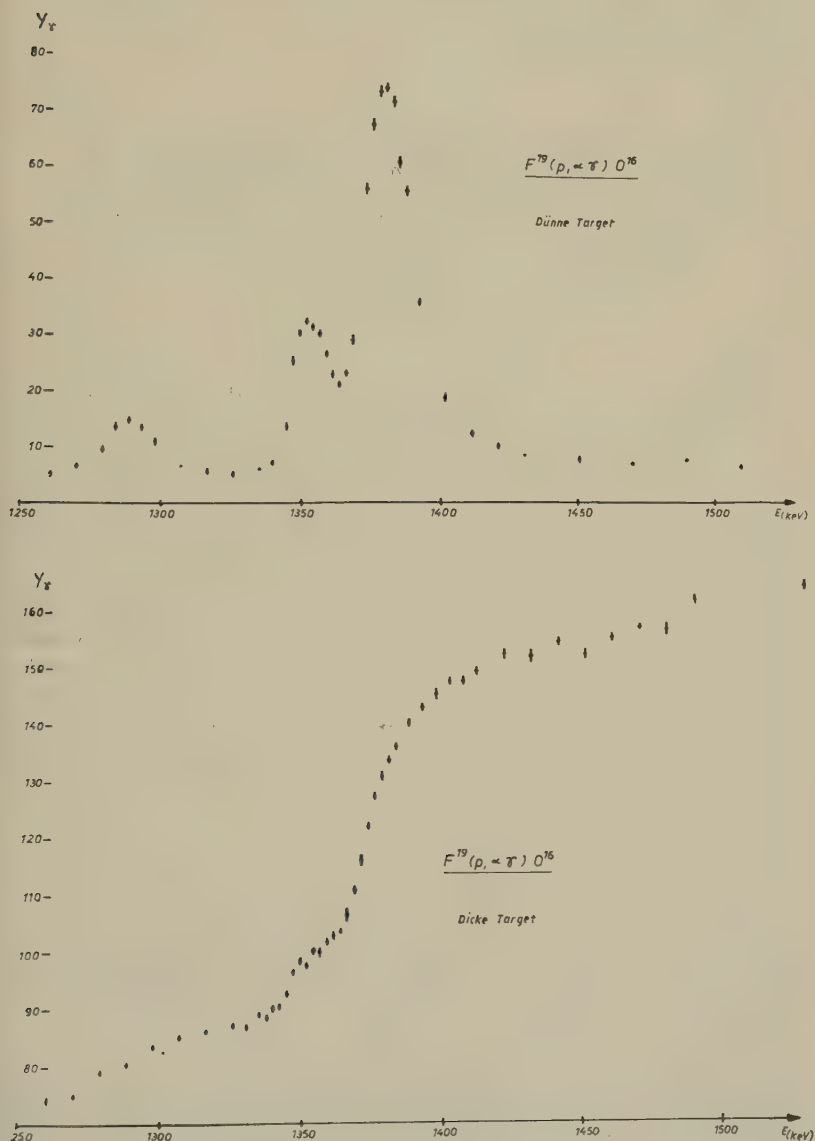


Fig. 1

Literatur

- 1) BENETT, BONNER, MANDEVILLE, and WATT, Phys. Rev. 70, 882 (1946).
- 2) CHAO, TOLLESTRUP, FOWLER, and LAURITSEN, Phys. Rev. 79, 108 (1950).
- 3) BARNES, Phys. Rev. 97, 1226 (1955).
- 4) HUNT and FIRTH, Phys. Rev. 99, 786 (1955).
- 5) BUMILLER, STAUB und WEAVER, Helv. Phys. Acta 29, 83 (1956) und STAUB, Nuovo Cim., Suppl. 10, Vol. 6, 306 (1957).

Totaler Neutronenwirkungsquerschnitt für O^{18} im Energiebereich von 2,8-4,2 MeV

von E. BAUMGARTNER, P. HUBER, L. SCHELLENBERG und F. SEILER
(Basel, Universität)

Erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.

Streuung und Polarisisationseffekte von schnellen Neutronen an Deuteronen

von H.-J. GERBER, M. BRÜLLMANN, D. MEIER und P. SCHERRER
(Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n-d}(\vartheta)$ und die Polarisisation $P(\vartheta)$ für die elastische Streuung von 3,27-MeV-Neutronen an Deuteronen ist im Hinblick auf theoretische Arbeiten^{1) bis 6)}, welche diese Grössen mit der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung verknüpfen, gemessen worden.

Die Messung von $\sigma_{n-d}(\vartheta)$ benützt Koinzidenzen zwischen den im flüssigen C_6D_6 -Szintillator gestossenen Deuteronen und den gestreuten Neutronen. $P(\vartheta)$ erhält man aus der Asymmetrie von $\sigma_{n-d}(\vartheta)$ bei Verwendung von polarisierten D-D-Neutronen⁷⁾. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf ^{8) 9)} und auf eine ausführliche Arbeit, die demnächst in Helv. Phys. Acta erscheint.

Ergebnisse: In Figur 1 sind unsere Messungen des *differentiellen Wirkungsquerschnittes* mit Messungen von SEAGRAVE and CRANBERG¹⁰⁾ und mit theoretischen Kurven von BUCKINGHAM, HUBBARD and MASSEY¹⁾ und CHRISTIAN and GAMMEL²⁾ verglichen. In Figur 2 sind unsere neuen (doppelte Kreise) und unsere früheren Messungen (ausgefüllte Punkte) der *Polarisation* aufgetragen. Von WHITE, CHISHOLM and BROWN¹¹⁾ ist die Polarisisation unter $\vartheta = 90^\circ$ gemessen worden: Punkt WCB. Der Punkt SSCS stellt die Polarisisation der an Deuteronen gestreuten Protonen unter $\vartheta = 90^\circ$ dar, gemessen von SHAFROTH, SEGEL, CHALMERS and STRAIT¹²⁾. Die gestrichelte Kurve ist von DELVES and BROWN⁶⁾ mit berücksichtigter Tensorkraft berechnet. CRANBERG¹³⁾ hat die Polaris-

ion für $E_n = 2,1$ MeV gemessen und kleiner als 7% befunden. Vgl. auch ¹¹⁾.

Die in unseren Messungen angegebenen Fehler berücksichtigen neben der statistischen Ungenauigkeit auch die apparativen Fehlerquellen.

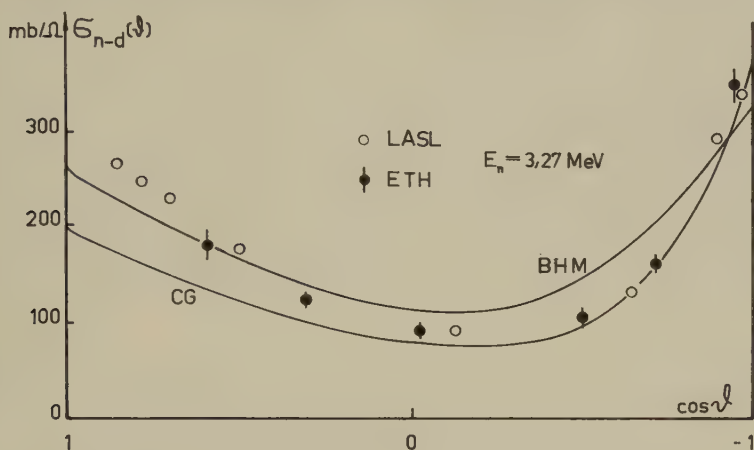


Fig. 1

Differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Neutronen an Deuteronen bei $E_n(\text{Lab}) = 3,27$ MeV. θ = Streuwinkel im Schwerpunktsystem. Die theoretische Kurve BHM¹⁾ ist für 3 MeV, diejenige CG²⁾ ist für 3,27 MeV gerechnet.

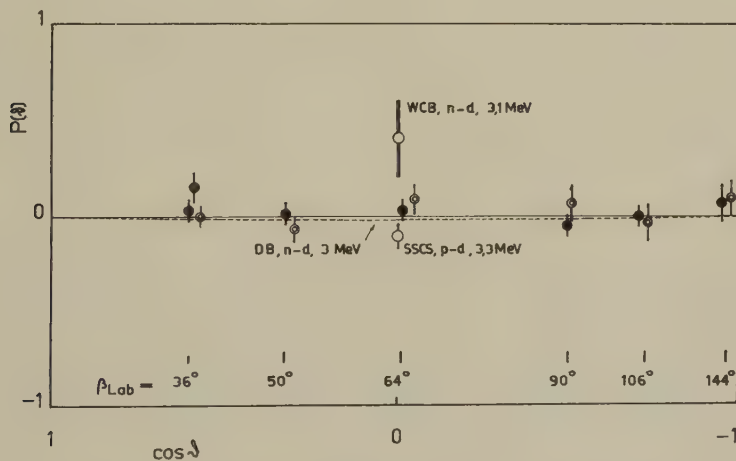


Fig. 2

Vergleich unserer Messungen der Polarisation der an Deuteronen gestreuten 3,27-MeV-Neutronen (doppelte Kreise und ausgefüllte Punkte) mit einer anderen Messung: WCB¹¹⁾, und einer theoretischen Kurve: DB⁶⁾, sowie mit der Polarisation der an Deuteronen gestreuten Protonen SSCS¹²⁾. Siehe auch L. CRANBERG¹³⁾.

Literatur

- ¹⁾ R. A. BUCKINGHAM, S. J. HUBBARD and H. S. W. MASSEY, *Proc. Roy. Soc. A* **211**, 183 (1952).
- ²⁾ R. S. CHRISTIAN and J. L. GAMMEL, *Phys. Rev.* **91**, 100 (1953).
- ³⁾ A. H. DE BORDE and H. S. W. MASSEY, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 769 (1955).
- ⁴⁾ A. K. BOSE, Diss. Georg-August-Universität, Göttingen 1957.
- ⁵⁾ B. H. BRANDEN, K. SMITH and C. TATE, *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 73 (1958).
- ⁶⁾ L. M. DELVES and D. BROWN, *Nuclear Physics* **11**, 432 (1959).
- ⁷⁾ R. W. MEIER, P. SCHERRER und G. TRUMPY, *Helv. Phys. Acta* **27**, 577 (1954).
- ⁸⁾ M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER und D. MEIER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 318 (1958).
- ⁹⁾ H.-J. GERBER, M. BRÜLLMANN und D. MEIER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 580 (1958).
- ¹⁰⁾ J. D. SEAGRAVE and L. CRANBERG, *Phys. Rev.* **105**, 1816 (1957).
- ¹¹⁾ R. E. WHITE, A. CHISHOLM and D. BROWN, *Nuclear Physics* **7**, 233 (1958).
- ¹²⁾ S. M. SHAFROTH, R. E. SEGEL, R. CHALMERS and E. N. STRAIT, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **4**, 62 (1959).
- ¹³⁾ L. CRANBERG, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **3**, 365 (1958) und *Phys. Rev. Letters* **2**, 324 (1959).

Polarisation elastisch gestreuter Protonen von 4-MeV-Energie

von J. SALADIN und P. MARMIER

(Cyclotronlaboratorium, Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Die Messung der Polarisation elastisch gestreuter Protonen in Funktion des Streuwinkels erlaubt, festzustellen, ob dem Potential des optischen Modells ein Spinbahnkopplungsterm beigefügt werden muss in Analogie zum Potential des Schalenmodells. Derartige Polarisationsmessungen wurden an Al und Mg ausgeführt. Die Polarisation wurde durch Messung der links-rechts-Asymmetrie einer zweiten Streuung an He bestimmt. Kernphotoplatten dienten als Detektoren der doppelt gestreuten Protonen. Die maximal gemessenen Polarisationen betragen bei Al 36% und bei Mg 21%.

Im Falle des Al haben BJORKLUND und CAMPBELL die Polarisation elastisch gestreuter 4-MeV-Protonen für ein optisches Modell mit einem Spin-Bahn-Kopplungsterm gerechnet. Aus den gemessenen Werten wurden die Potentialparameter mittels der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Der gemessene und der berechnete Verlauf der Polarisation in Funktion des Streuwinkels stimmen gut überein. Insbesondere sind die verwendeten Potentialparameter konsistent mit der Analyse einer grossen Zahl von anderen Polarisations- und Streumessungen¹⁾. Im Falle des Mg liegen noch keine Rechnungen vor.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst.

¹⁾ UCRL-Report 5028 by FRANK BJORKLUND and SIDNEY FERNBACH.

Coulomb-Anregung deformierter ungerader Kerne

von J. DE BOER, M. MARTIN und P. MARMIER

(Cyclotronlaboratorium, Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Die elektromagnetische Anregung der Kerne Eu^{153} , Gd^{155} , Gd^{157} , Dy^{163} , Er^{167} , Yb^{173} , Hf^{177} , Hf^{179} , Re^{185} und Re^{187} wurde mit dem Scintillationszähler untersucht. Energie und Ausbeute sowie besonders die Winkelverteilung der Zerfallsgammastrahlung wurden gemessen und daraus die kollektiven Kernparameter des Bohr-Mottelson-Modells bestimmt.

Die Anregung des ersten Rotationsniveaus über die Kaskade $I_0 \rightarrow I_0 + 2 \rightarrow I_0 + 1$ liefert einen Beitrag zur Winkelverteilung der Linie $I_0 + 1 \rightarrow I_0$, deren Anisotropie ausser von den beteiligten Spins und Mischungsverhältnissen auch noch von der internen Konversion des Überganges $I_0 + 2 \rightarrow I_0 + 1$ abhängig ist.

Eine ausführliche Arbeit wird demnächst in den *Helv. Phys. Acta* erscheinen.

K^- -Einfänge durch komplexe Kerne

von Y. EISENBERG, W. KOCH, M. NIKOLIC, M. SCHNEEBERGER und H. WINZELER

(Universität Bern)

Erscheint demnächst in den *Helv. Phys. Acta*.

Interactions of Antiprotons in Nuclear Emulsion

by J. DYER, H. HECKMAN, and F. M. SMITH

(University of California, Radiation Laboratory, Berkeley/USA)

Y. EISENBERG, W. KOCH, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER, and H. WINZELER

(Physikalisches Institut der Universität Bern)

Abstract

The principal experimental results obtained in the present experiment are the following: The annihilation mean free path was found to be $17.1^{+6.0}_{-4.4}$ cm for the energy interval between 40 and 200 MeV. The average number of emitted charged pions per star was $1.73 \pm .35$ for the stars in flight and $2.13 \pm .38$ for the stars at rest. Among the 30 analyzed stars 1 probable K-meson was found. The angular distribution of the elastic scatterings down to a scattering angle of 1° is obtained and is compared with Rutherford scattering.

The complete article will be published in *Helv. Phys. Acta*

Section efficace de création directe de paires d'électrons par des électrons de 640 MeV

par C. PIRON, M. GAILLOUD et M. BIASUTTI

(Laboratoire de Recherches Nucléaires, E.P.U.L., Lausanne)

Un lot d'émulsions pelées Ilford G5 a été irradié aux électrons du synchrocyclotron de l'Université de Cornell. L'énergie, définie par le spectromètre à paires, variait linéairement de 830 à 680 MeV d'un bord à l'autre de l'émulsion. La densité des électrons était sensiblement uniforme. Les émulsions ont été collées et développées dans notre laboratoire, les traces d'électrons ont été suivies au microscope sur une distance de 1 cm depuis l'entrée, en vue de dénombrer les tridents. Pour une longueur de traces de 119,77 m, on a identifié 166 tridents. L'énergie moyenne des électrons primaires était de 640 MeV, compte tenu de la perte sur 1 cm.

Deux types de phénomènes peuvent donner lieu à un trident: d'une part, la production directe d'une paire dans le champ d'un noyau, ce que nous appelons vrai trident; et d'autre part, l'émission d'un photon de freinage se matérialisant au cours d'une seconde interaction, le sommet de la paire étant sur la trace du primaire; c'est un événement parasite que nous appelons faux trident. Au-delà de quelques centaines de microns du bord de l'émulsion, le nombre de faux tridents varie linéairement avec la longueur de la trace. En effet, à nos énergies, la déviation latérale due à la diffusion multiple est déjà de l'ordre du rayon de la trace (0,3 μ m) pour une longueur de 250 μ m. Le nombre de faux tridents par unité de longueur est donné par:

$$n_f = \int_K \Sigma_p(K) dK \int_l \Sigma_b(E, K) dl G(l, E, K, \varrho)$$

$$= \int_K \bar{l}(E, K, \varrho) \cdot \Sigma_p \Sigma_b dK \quad \text{où:}$$

E = énergie de l'électron

l = parcours du photon

K = énergie du photon

ϱ = rayon de la trace

Σ_p et Σ_b sont respectivement les sections efficaces macroscopiques de création de paire et de Bremsstrahlung.

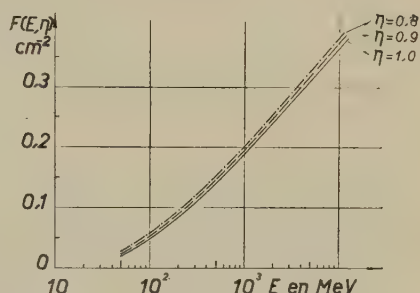
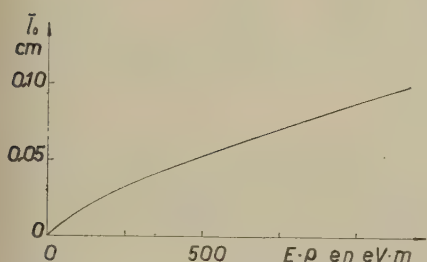
$G(l, E, K, \varrho)$ est la probabilité qu'un photon d'énergie K se trouve sur la trace à la distance l .

Le calcul montre que \bar{l} peut se mettre sous la forme:

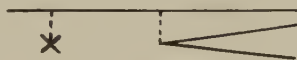
$$\bar{l}(E, K, \varrho) = \bar{l}_0(E, \varrho) \left[1 - \eta \frac{K}{E} \right]$$

où le paramètre $\eta \approx 1$ (dans notre cas, $\eta = 0,8$), ce qui permet d'écrire pour n_f :

$$n_f = \bar{l}_0(E \cdot \varrho) \cdot F(E, \eta).$$



Cette relation donne pour $\varrho = 0,3 \mu\text{m}$, $E = 640 \text{ MeV}$: $n_f = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, pour la longueur totale de traces étudiée, le nombre de faux tridents est $N_f = 55$, et le nombre total de vrais $N_v = 111$; d'où la section efficace macroscopique expérimentale $n_{v\text{exp}} = (9,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. BLOCK¹⁾ et d'autres auteurs donnent la valeur théorique: $n_{v\text{th}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. L'écart de 27%, bien supérieur à l'erreur expérimentale, peut être dû au fait que les calculs théoriques se rapportent tous à une particule incidente lourde différente d'un électron, les termes d'échange et la contribution des diagrammes du type ci-dessous n'étant pas négligeable à nos énergies.



Nous remercions M. le Prof. CH. HAENNY qui a dirigé nos recherches. Notre gratitude va également au Dr CONNOLLY de l'Université de Cornell, ainsi qu'aux exploratrices de notre laboratoire. Ce travail a bénéficié de l'aide de la Commission Suisse de l'Energie Atomique.

¹⁾ M. M. BLOCK, D. T. KING, W. W. WADA, *Phys. Rev.* **96**, 1627 (1954); G. RACAH, *Nuovo Cimento* **14**, 93 (1937); T. MUROTA, A. VEDA, H. TANAKA, *Progr. Theor. phys.* **16**, 482 (1956).

The Isotopic Compositions and Concentrations of Lead in Chondritic Stone Meteorites

by Royal R. MARSHALL

Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, University of Chicago
(Present address: Physikalisches Institut der Universität Bern)

and DAVID C. HESS

(Argonne National Laboratory Lemont, Illinois)

Abstract

Microgram quantities of lead were volatilized from the chondrites RICHARDTON, HOLBROOK, BEARDSLEY, and PLAINVIEW, and were purified for mass spectrometric analysis. Samples of approximately 1 μg were surface-ionized using the boric acid technique¹). The isotopic compositions found range from highly radiogenic lead, in the case of Richardton, to leads in the other three chondrites which are substantially less radiogenic than average lead in the crust of the earth. The lowest $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ ratio (13.6₇) was observed in Beardsley. Lead from Plainview had the following isotopic composition: $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204} = 14.8_7$, $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204} = 13.6_1$, and $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204} = 34.0_0$.

From the present concentration determinations by the isotopic dilution method, the amount of lead in Beardsley appears to be about 0.13 p.p.m., and that in Richardton about 0.06 p.p.m. The leads in these meteorites are consistent within a factor of approximately two with the lead-lead ages and the independently measured uranium and thorium concentrations. The lead-lead age for Richardton is the same as that found by PATTERSON²) for Nuevo Laredo, being 4.6×10^9 yr. The lead concentration measured for Forest City is 0.090 p.p.m., and that for HOLBROOK is 0.28 p.p.m. The average concentration for typical chondrites seems to be about 0.2 p.p.m. Accordingly, the abundance of lead is about one-third that estimated by SUESS and UREY³).

Holbrook is quite anomalous in containing 2.5 times the amount of radiogenic lead that can be explained on the simple basis of the lead from the troilite in the Canyon Diablo and Henbury iron meteorites. One explanation for this discrepancy would be the reconstitution of Holbrook, as well as Nuevo Laredo and some other stone meteorites, within the last 1×10^9 years. At this time additional lead could have been mixed with meteoritic material which then coalesced to form «secondary objects». The latter must then have broken up and formed the stone meteorites.

The amount of lead on the surfaces of meteorites is comparable to the total amount inside. The isotopic composition of this surface lead indicates that it is principally terrestrial lead. The surface lead of HOLBROOK has the following isotopic ratios: $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204} = 18.19$, $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204} =$

15.25, and $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204} = 36.05$. The contamination lead on the surface of Plainview has corresponding ratios of 19.14, 15.83, and 38.58.

References

- 1) HESS, D. C., MARSHALL, R. R., and UREY, H. C., 1957, Science, Vol. 126, p. 1291.
- 2) PATTERSON, C. C., 1955, Geochim. et Cosmichim. Acta, Vol. 7, p. 151.
- 3) SUESS, H. E., and UREY, H. C., 1956, Rev. Mod. Phys., Vol. 28, p. 53.

Cl^{36} in Meteoriten

VON CH. GFELLER, W. HERR, F. G. HOUTERMANS und H. OESCHGER
(Physikalisches Institut der Universität, Bern)
(Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz)

Bis jetzt sind an einigen Meteoriten die He^3/H^3 -Verhältnisse gemessen worden und daraus Strahlungsalter berechnet worden. Das Strahlungsalter wird definiert als

$$T_s = \frac{\text{Anzahl He}^3\text{-Atome (korrigiert für Direktbildung)}}{\text{Anzahl Tritiumszerfälle pro Zeiteinheit}} \cdot$$

(korrigiert auf das Falldatum)

Der Gehalt an kosmogenem He^3 gibt natürlich unter der Annahme, dass keine Verluste eingetreten sind, das Integral über die Erzeugung von He^3 durch die kosmische Strahlung während der ganzen Lebensdauer des Meteoriten. Weiter setzt man voraus, dass die T -Produktion während dieser Zeit den gleichen Wert hatte, wie während der letzten mittleren Lebensdauer des T , d. h. 18 Jahre vor dem Fall des Meteoriten. Das Strahlungsalter, das für Steinmeteoriten stark zwischen einigen Millionen Jahren und ca. 240 Millionen Jahren variiert, ist wahrscheinlich zu deuten als die Zeit, zu der das heute vorliegende Meteoritenmaterial aus einem grösseren Körper entstanden ist, in welchem es vor der kosmischen Strahlung abgeschirmt war.

Die Tritiumaktivität gibt ein Mittel der kosmischen Strahlung über die letzten 18 Jahre. Es ist nun interessant, langlebigere Isotope zu suchen, die dann das Mittel über eine längere Zeit geben. In Frage kommen neben Tritium: B^{10} (2,7·10⁶a), C^{14} (5,57·10³a), Na^{22} (2,58a), Al^{26} (~8·10⁵a), Si^{32} (710a), Cl^{36} (3,08·10⁵a), A^{39} (265a), A^{42} (≥ 3,5a), K^{40} (1,25·10⁹a), Ca^{41} (1,1·10⁵a), Ti^{44} (~10³a), Mn^{53} (2·10⁶a), Fe^{55} (2,6a), Fe^{60} (3·10⁵a), Co^{60} (5,24a), Ni^{63} (125a). Mit diesen radioaktiven Isotopen, kann einerseits die Konstanz der kosmischen Strahlung untersucht werden, andererseits liefern sie mehr Angaben um ein Strahlungsalter aus dem Verhältnis einer dieser Aktivitäten nicht nur zu der kosmogen erzeugten

Menge der Zerfallsprodukte dieser Elemente, sondern auch aus dem Verhältnis He^3 und anderen radiogen erzeugten Isotopen^{1) 2)} zu berechnen. Die Messung der T -Aktivität ist nur an Meteoriten, die in den letzten 30 bis 40 Jahren gefallen sind, möglich, während für die Messung langlebiger Aktivitäten vielmehr Material zur Verfügung steht. Natürlich erfordert eine solche Berechnung des Strahlenalters die Kenntnis des Verhältnisses der Spallationsquerschnitte für die Erzeugung der fraglichen aktiven Isotope, sei es durch direkten Vergleich an Meteoriten, sei es durch Spallationsexperimente an Beschleunigern bei verschiedenen Energien. Dazu kommt noch, dass das Verhältnis A^{36} aus Cl^{36} zu direkt erzeugtem A^{36} viel günstiger liegt als das Verhältnis He^3 aus H^3 zu He^3 direkt. Wir haben bis heute aus dem Meteoriten Sichote Alin das Cl^{36} extrahiert und gemessen. In dem uns zur Verfügung stehenden Stück Sichote Alin von 200 g war mit chemischen Methoden kein Chlor nachzuweisen. Das Eisen wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann 20 mg Chloridionen als Träger und 150 mg J^- -Ionen als Fremdträger zugegeben und anschliessend das Silber-Halogenid abgetrennt. Mit der Restlösung wurde die Cl-Abtrennung noch mehrere Male wiederholt und das Cl mehrfach durch Destillation gereinigt. Das verwendete Zählrohr wurde speziell für Messungen schwacher Aktivitäten von β -Strahlern konstruiert³⁾. Es besteht im Prinzip aus zwei konzentrisch ineinander geschobenen Zylindern. Der so gebildete Hohlzylinder ist mit Anodendrähten versehen und wird als Zählrohr der Antikoinzidenzimpulse gebraucht, gleich wie das bei dem Zählrohr von HOUTERMANS und OESCHGER⁴⁾ der Fall ist. Das innere Rohr wird durch die Präparatunterlage in zwei Hälften geteilt, die je mit einem Zählendraht versehen sind. Die Präparatunterlage kann sehr dünn gewählt werden, so dass das Zählrohr eine 4π -Geometrie aufweist. Zum Messen des Cl^{36} musste aus technischen Gründen eine dicke Präparatunterlage verwendet werden, so dass nur mit einer 2π -Geometrie gearbeitet werden konnte. Die Dicke der Wand zwischen innerem Rohr und Antikoinzidenzanordnung wird so gewählt, dass sie gerade der Maximalreichweite der vom Präparat emittierten Elektronen entspricht. Damit das Präparat die Feldverhältnisse im Rohr nicht stört, wurde es mit einer dünnen Schicht (weniger als $0,1 \text{ mg/cm}^2$) Aluminium bedampft. Gemessen wurde im Proportionalbereich und das eigentliche Zählrohr in Antikoinzidenz mit dem Kranz und dem anderen inneren Rohr geschaltet. Der Nulleffekt beträgt mit dieser Anordnung in einer Abschirmung von 250 g/cm^2 etwa 0,5 cpm. Als Präparat für die Nulleffektmessung wurde vom gleichen Chlor verwendet, das als Träger gebraucht worden war. Die Ausbeute wurde mit zwei Präparaten bekannter Aktivität gemessen und anschliessend durch eine rechnerische Abschätzung unter Berücksichtigung der Rückstreuung und der Selbstabsorption kontrolliert und betrug etwa 45%. Als Netto-

effekt wurden $0,150 \pm 0,018$ cpm gemessen. Dies entspricht einer Aktivität von $5,8 \pm 0,7$ dpm/kg Meteorit. Dieser Wert entspricht demjenigen, der mit Hilfe des Argongehaltes abgeschätzt wurde, recht gut. Mit Hilfe eines Hundertkanal Impulshöhenanalysators wurde anschliessend ein Impulshöhenspektrum der Zählrohrimpulse aufgenommen. Die Spektren des Meteoritenpräparates und des Cl^{36} -Standard-Präparates stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, so dass angenommen werden darf, dass es sich bei der gemessenen Aktivität um Cl^{36} , das durch Spallation in Meteoriten entstanden ist, gehandelt hat. Der hier gefundene Gehalt an Cl^{36} stimmt gut in der Grössenordnung von J. ARNOLD und Mitarbeiter (mündliche Mitteilung) und dem von E. L. SPRENKEL⁵⁾ gemessenen Werten an Sichote Alin und anderen Meteoriten überein.

Herrn Prof. Dr. KRINOW danken wir für die Überlassung des Meteoritenmaterials, ferner der Kommission für Atomwissenschaften des Schweizerischen Nationalfonds und der Schweizerischen Kommission für Atomenergie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den Von Roll'schen Eisenwerken für das zur Verfügung gestellte Abschirmungsmaterial.

Literatur

- ¹⁾ H. WÄNKE, Z. Naturf. 3a, 645 (1958).
- ²⁾ H. WÄNKE und H. HINTENBERGER, Z. Naturf. 3a, 895 (1958).
- ³⁾ CH. GFELLER, Liz. Arbeit, 1959.
- ⁴⁾ F. G. HOUTERMANS und H. OESCHGER, Helv. Phys. Acta, Vol. XXVIII, 464 (1955).
- ⁵⁾ E. L. SPRENKEL, Bull. APS 4, 223 (1958).

Blei-Isotopenverhältnisse sedimentärer Uranvorkommen in der Schweiz und in Italien

von G. FERRARA*), D. LEDENT**) und H. STAUFFER***)

Die Blei-Isotopenverhältnisse einiger uranführender Vererzungen in den italienischen und schweizerischen Alpen und ihre $\text{U}^{238}/\text{Pb}^{206}$ -Alter wurden bestimmt. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um sedimentäre Vorkommen. Die italienischen Proben stammen aus den Westalpen. Es sind Glimmerschiefer mit einem Urangehalt bis zu einigen Prozent. Die schweizerischen Proben sind Serizitquarzite und Casannaschiefer

*) C. N. R. N. Laboratorio di geologia nucleare, Pisa.

**) Laboratoire de Minéralogie, Université Libre, Bruxelles.

***) Physikalisches Institut der Universität, Bern.

des Bernhardkristallins mit einem Urangehalt von weniger als einem Prozent¹⁾.

Eine eingehende Beschreibung der chemischen Aufarbeitung der Gesteinsproben und der Extraktion des Bleis²⁾ ist erschienen in ³⁾.

Isotopenanalyse

Die Isotopenanalysen wurden mit einem richtungsfokussierenden 60°-Massenspektrometer mit 20 cm Radius durchgeführt. Die Ionen wurden mit einer speziellen, auf dem Prinzip der indirekten Oberflächenionisation beruhenden, thermischen Ionenquelle erzeugt⁴⁾. Die verwendeten Substanzmengen betrugen 20–50 µg pro Probe. Es wurden Ionenströme von 10⁻¹⁵ bis 10⁻¹⁴ Ampère während zwei bis drei Stunden erreicht. Zum Nachweis der Ionenströme wurde ein 20stufiger Elektronenvervielfacher, der aus zwei Dynodensystemen vom Typ Dumont 6292 aufgebaut wurde, verwendet.

Tabelle 1

	Probe	$\frac{208}{206}$	$\frac{207}{206}$	$\frac{204}{206}$	$\frac{208}{204}$
Italienische Proben	Preit 2	0,3285 ± 0,0030	0,1750 ± 0,0030	0,00845 ± 0,00050	38,90 ± 2,50
	Preit 3	0,8030 ± 0,0040	0,3580 ± 0,0020	0,02080 ± 0,00030	38,60 ± 0,40
	Salabessa	0,7975 ± 0,0040	0,3535 ± 0,0020	0,02055 ± 0,00035	38,80 ± 0,80
	Bric Colmè	0,4300 ± 0,0700	0,2100 ± 0,0700	0,11200 + 0,00600	38,40 ± 2,50
Schweizerische Proben	Isérables	1,515 ± 0,025	0,6230 ± 0,0050	—	—
	Sarreyer	0,6925 ± 0,0045	0,3070 ± 0,0030	0,01760 ± 0,00035	39,35 ± 0,80
	Ackersand	1,2260 ± 0,0080	0,5165 ± 0,0055	0,03120 ± 0,00130	39,25 ± 1,65
	Gougra	0,4525 ± 0,0040	0,2270 ± 0,0025	0,01150 ± 0,00030	39,35 ± 1,05
	Korrekturblei	2,0950 ± 0,0210	0,8520 ± 0,0085	0,05465 ± 0,00055	38,35 ± 0,40

Die Resultate der Isotopenanalysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Fehler umfassen den dreifachen mittleren Fehler des Mittelwertes aus ca. 30 Einzelwerten und einen Fehler für die Umschaltfaktoren. Für die Korrektur auf accessorisches Blei wurden die Mittelwerte aller in Bern gemessener gewöhnlicher Bleie aus Europa verwendet und mit einem Fehler von 1% versehen. Der grösste Teil der

gemessenen europäischen Blei liegt innerhalb dieser Fehlergrenze. Für die italienischen Proben wurde das Th/U-Verhältnis bestimmt. Es war für alle Proben kleiner als 10^{-4} . Das zeigt, dass der Anteil an radiogenem Pb^{208} vernachlässigt werden kann, und dass die Korrektur für accessorisches Blei auf das Isotop 208 bezogen werden darf. Dies wird auch bestätigt durch die Übereinstimmung der gemessenen 208/204-Verhältnisse mit dem des Korrekturbleis.

Altersbestimmung

Die Altersbestimmung wurde nach der $\text{U}^{238}/\text{Pb}^{206}$ -Methode durchgeführt, wobei das chemische Verhältnis U/Pb nach der RaD-Methode bestimmt wurde⁵⁾. Diese benützt die Tatsache, dass für jedes radioaktive Tochterelement einer Zerfallsreihe, die sich im radioaktiven Gleichgewicht befindet, die Beziehung gilt:

$$N_m \cdot \lambda_m = N_t \cdot \lambda_t,$$

wobei m resp. t für Mutterelement resp. Tochterelement gesetzt sind. Hier wird das RaD (Pb^{210}) verwendet. Aus der spezifischen Aktivität des abgetrennten Bleis und dessen Isotopen-Verhältnissen lässt sich das U/Pb- bzw. $\text{U}^{238}/\text{Pb}^{206}$ -Verhältnis ermitteln.

Tabelle 2

	Probe	$\frac{\text{Pb}_{\text{rad}}^{206}}{\text{Pb}_{\text{tot}}}$ in Gew.-Proz.	$\frac{\text{Zerfälle RaD}}{\text{mg Pb}_{\text{tot}} \cdot \text{sec}}$	$\frac{\text{Zerfälle RaD}}{\text{mg Pb}_{\text{rad}}^{206} \cdot \text{sec}}$	$\frac{^{238}}{^{206}}$ -Alter in Ma
Ital. Proben	Preit 2	55,60	236	424	215
		$\pm 0,70$	± 7	± 20	± 12
	Preit 3	28,15	156	554	165
		$\pm 0,45$	± 5	± 27	± 8
	Salabessa	28,40	271	954	97
Schweiz. Proben		$\pm 0,45$	± 8	± 45	± 5
	Bric Colmè	48,00	242	505	180
		$\pm 1,00$	± 7	± 25	± 9
	Isérables	8,67	663	7640	15
		$\pm 0,74$	± 20	± 900	± 3
Schweiz. Proben	Sarreyer	33,05	92	280	320
		$\pm 0,45$	± 3	± 13	± 15
	Ackersand	14,9	203	1360	69
		$\pm 0,7$	± 16	± 125	± 3
	Gougtra	46,2	105	272	395
		$\pm 0,7$	± 6	± 14	± 25

Die Aktivitätsmessung erfolgte mit einem Flüssigkeits-Zählrohr⁶⁾. Die Bleikonzentration der verwendeten Lösung wurde polarographisch bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die angege-

benen Fehler umfassen einen Fehler von 1% für die Polarographie und einen Fehler von 2% für die Standard-Lösung des Zählers.

Die berechneten Alter sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Infolge der sehr grossen Gehalte an accessorischem Blei ist es nicht möglich, die U^{235}/Pb^{207} - und die Pb^{206}/Pb^{207} -Alter mit genügender Genauigkeit anzugeben. Immerhin ergibt eine Abschätzung, dass diese Werte mit den angegebenen U^{238}/Pb^{206} -Altern grössenordnungsmässig übereinstimmen.

Aus den Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Italienische Proben: Nach der vorgeschlagenen Hypothese der syn-genetischen Entstehung dieser Lagerstätten müsste sich das Uran gleichzeitig oder unmittelbar nach der sehr wahrscheinlich oberpermischen Sedimentation angereichert haben. Das Resultat bestätigt diese Hypothese weitgehend und ergibt für das Alter der Sedimente einen mittleren Wert von ca. 190 Ma. Die gefundene Ausnahme (Probe Salabessa) zeigt, dass in einigen Fällen eine sekundäre Anreicherung des Urans – vermutlich während der alpinen Metamorphose – stattgefunden hat.

Schweizerische Proben: Hier lassen sich noch keine eindeutigen geologischen Schlüsse ziehen. Die Resultate weiterer Messungen müssen abgewartet werden.

Literatur

- 1) HÜGI, TH., F. DE QUERVAIN und G. WELTI, *Experientia* 14, 234 ff. (1958).
- 2) Für die beiden Proben Ackersand und Gouggra wurde die Extraktion des Bleis im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern unter Leitung von Herrn Professor Buser durchgeführt.
- 3) G. FERRARA, D. LEDENT und H. STAUFFER, *Studi e Ricerche della Divisione Geomineraria* 1, 725 ff. (1958).
- 4) H. STAUFFER, Dissertation, Bern 1958; J. GEISS und H. STAUFFER, erscheint demnächst in *Helv. Phys. Acta*.
- 5) F. G. HOUTERMANS, Sitz. Ber. Heidelb. Akad. d. Wiss., 2. Abhandlung, 1951; F. BEGEMANN, H. v. BUTTLER, F. G. HOUTERMANS, N. ISAAC und E. PICCIOTTO, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 4, 21 ff. (1953).
- 6) Für die beiden Proben Ackersand und Gouggra wurde die Aktivitätsmessung von Herrn J. FEITKNECHT mit einem 2π -Zählrohr durchgeführt.

Isotopenanalysen des Osmiums aus Eisenmeteoriten und irdischen Proben

von W. HERR und E. MERZ (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz)
und

J. GEISS, B. HIRT und F. G. HOUTERMANS (Physik. Institut der Universität Bern)

Die Messungen von Osmiumisotopenverhältnissen wurden zum Zwecke der Altersbestimmungen in Eisenmeteoriten und zur Untersuchung der Geochemie von Osmium und Rhenium unternommen*).

*) Die Halbwertszeit von Re^{187} ist zu $(6,2 \pm 0,7) 10^{10}$ Jahren bestimmt¹⁾.

Das Osmium wurde, kontrolliert durch Addition des radioaktiven Os^{191} , aus je etwa 200 g Meteoritenprobe extrahiert und in OsO_4 übergeführt. Dieses wurde in einem Glaskolben bei tiefer Temperatur verdampft und in den vergoldeten Ionisationsraum des Massenspektrometers geleitet, wobei das Gas nur mit Glas, Teflon und Gold in Kontakt kam. Die Ionen wurden mittels Multiplier gemessen, eine Massenkorrektur wurde nicht angebracht.

Tabelle 1

Probe	$\text{Os}^{187}/\text{Os}^{186}$	Probe	$\text{Os}^{187}/\text{Os}^{186}$
<i>Meteoriten</i>		<i>Irdische Proben</i>	
Henbury I	$1,125 \pm 0,030$	Os-Ir Ural	$1,025 \pm 0,009$
Xiquipilco (a)	$1,064 \pm 0,016$	Os-Ir Australien I	$1,088 \pm 0,013$
Canon Diablo	$1,127 \pm 0,015$	Os-Ir Australien II	$1,020 \pm 0,008$
Xiquipilco (b)	$1,064 \pm 0,020$	Standard Merck (a)	$0,968 \pm 0,035$
Henbury II	$1,079 \pm 0,011$	Standard Merck (b)	$0,989 \pm 0,015$
Tocopilla	$1,410 \pm 0,012$	Standard Merck (c)	$0,986 \pm 0,018$
		Standard Merck (d)	$1,025 \pm 0,017$
		Standard Merck (e)	$0,984 \pm 0,010$

Tabelle 1 zeigt die $\text{Os}^{187}/\text{Os}^{186}$ Ergebnisse sämtlicher von uns gemessener Proben. In allen Proben wurden auch die Häufigkeiten der Isotope 188, 189, 190 und 192 gemessen. Diese stimmten stets innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten von NIER²⁾ überein. Die Messung der Meteoritenprobe Henbury I wurde bereits früher mitgeteilt³⁾. Bei allen späteren Proben wurden zwei bis vier der verschiedenen Ionenströme Os^+ , OsO_2^+ , OsO_3^+ und OsO_4^+ gemessen. Diese stimmten stets innerhalb der Fehlergrenzen überein. Tabelle 2 zeigt die Einzelergebnisse einiger Messungen. Die angegebenen Fehler sind, wie auch in Tabelle 1, die dreifachen mittleren quadratischen Fehler des Mittelwertes.

Tabelle 2

	Tocopilla	Australien I	Standard Merck (b)
	$\text{Os}^{187}/\text{Os}^{186}$	$\text{Os}^{187}/\text{Os}^{186}$	$\text{Os}^{187}/\text{Os}^{186}$
Os^+	$1,406 \pm 0,017$	$1,092 \pm 0,027$	$0,991 \pm 0,030$
OsO_2^+	—	$1,085 \pm 0,048$	—
OsO_3^+	$1,410 \pm 0,045$	$1,082 \pm 0,052$	—
OsO_4^+	$1,413 \pm 0,015$	$1,089 \pm 0,009$	$0,989 \pm 0,012$

Das abweichende Ergebnis der Messung (d) am Merck-Standard ist so zu erklären, dass dieses Os-Präparat aus einer anderen Lieferung

stammte. Die beiden Henbury Proben (I und II) stammen aus verschiedenen Stücken dieses Meteoriten, die Xiquipilco Proben (*a* und *b*) aus demselben Stück.

Das Ergebnis der Probe Australien I zeigt, dass es Variationen von mindestens 8% im Os^{187} -Gehalt in irdischem «gewöhnlichem» Osmium gibt. Diese Variationen werden nur von denen des gewöhnlichen Bleis übertroffen, beim irdischen gewöhnlichen Strontium und Calcium sind die Unterschiede geringer.

Die gemessenen Unterschiede der Os^{187} -Gehalte im Osmium der Eisenmeteoriten ist für Altersbestimmungen sehr versprechend. Wir haben daher auch Bestimmungen der chemischen Häufigkeiten von Rhenium und Osmium durch Neutronenaktivierung in denselben Meteoriten vorgenommen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Rhenium in den Meteoriten inhomogen verteilt sein kann. Unsere Versuche, repräsentative Werte für die Rheniumgehalte zu ermitteln, sind noch nicht abgeschlossen. Sichere Altersberechnungen können daher noch nicht vorgenommen werden.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ W. HERR und E. MERZ, Zeitschrift für Naturforschung *13a*, 231 (1958).
- ²⁾ A. O. NIER, Phys. Rev. *52*, 885 (1937).
- ³⁾ J. GEISS, B. HIRT, P. SIGNER, W. HERR, E. MERZ, Helv. Phys. Acta *31*, 324 (1958).

Eine strahlungslos regenerierbare Thermoluminiszenz-Erscheinung

VON N. GRÖGLER und H. STAUFFER

(Physikalisches Institut der Universität Bern)

Es wurde bereits früher über die strahlungslos regenerierbare Thermoluminiszenz des Ton-Minerals Dickit berichtet¹⁾. Im Anschluss an die dort beschriebenen Experimente wurden einige weitere Untersuchungen durchgeführt. Die vorhandene Schnell-Aufheizapparatur²⁾ wurde derart umgebaut, dass die Proben sowohl im Vakuum als auch in verschiedenen Gas-Atmosphären aufgeheizt und die dabei entstehenden Glow-Kurven und Abkühl-Leuchtkurven gemessen werden können.

1. *Variation der Gas-Atmosphäre:* Die Dickit-Proben wurden nacheinander bei Atmosphärendruck in Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Helium und Kohlendioxyd aufgeheizt. Die beim Aufheizen und beim Abkühlen total emittierten Lichtsummen hängen stark von der Art des Gases ab: N_2 , Ar und He verstärken die Effekte gegenüber Luft, O_2 und CO_2 verkleinern sie.

2. *Variation des Gasdruckes*: Der Einfluss der Variation des Gasdruckes auf die beim Aufheizen und beim Abkühlen total emittierten Lichtsummen ist für die verschiedenen Gase sehr unterschiedlich. Für N_2 und Luft findet mit abnehmendem Druck zuerst eine Zunahme und nachher eine Abnahme des Lichtintegrals statt.

3. *Druckerhöhung bei konstanter Temperatur*: Die Aufheizvorrichtung wurde auf einen Druck von 0,1 mm Hg-Säule evakuiert. Druckerhöhung bei konstanter Temperatur durch Zufuhr der oben erwähnten Gase bewirkte in jedem Fall eine Lichtemission. Diese war am stärksten bei N_2 .

Diskussion der Ergebnisse: Gestützt auf die bis jetzt vorliegenden experimentellen Ergebnisse schlagen wir folgende Hypothese für den vorliegenden Leuchtmechanismus vor:

Bestimmend für die beobachteten Effekte ist ein temperatur- und druckabhängiges Gleichgewicht. Als solches kommt die Adsorption von Gasen in Frage.

Beim Aufheizen werden adsorbierte Gase ausgetrieben. Die dazu notwendige Energie wird durch Wärme zugeführt.

Beim Abkühlen werden entsprechende Gasmengen wieder adsorbiert. Die Adsorptionsenergie wird frei. Diese ist verantwortlich für die Anregung von Elektronen. Ein Teil dieser Elektronen rekombiniert spontan mit dem Grundzustand, unter Emission eines Lichtquants oder strahlungslos. Dies ergibt das Abkühl-Leuchten. Der andere Teil der Elektronen wird in Haftstellen gefangen.

Bei erneutem Aufheizen werden die beim Abkühlen gefüllten Haftstellen entleert und die Elektronen rekombinieren mit dem Grundzustand. Dadurch wird das Aufheiz-Leuchten erzeugt. Zugleich erfolgt wieder Desorption der adsorbierten Gase, und die Prozesse wiederholen sich.

Diese Hypothese wird durch die bis jetzt vorliegenden experimentellen Ergebnisse weitgehend gestützt. Insbesondere die unter 3. genannten Experimente und die Tatsache, dass jede grössere Temperatursenkung im Bereich von Zimmertemperatur bis $500^\circ C$ zu einer Lichtemission führt, wobei die emittierte Lichtmenge von der Grösse des Temperaturintervalls abhängt, weisen auf einen Zusammenhang mit der Gasadsorption hin. Es würde sich somit um eine spezielle Chemo-Lumineszenz, verbunden mit einer strahlungslos regenerierbaren Thermolumineszenz handeln, wobei die Schicht-Struktur des Dickit-Gitters eine entscheidende Rolle spielen dürfte. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass auch die beiden Edelgase He und Ar dieselben Effekte zeigen, obschon sie relativ zu N_2 und O_2 in der Regel schlechter adsorbiert werden.

Über den eigentlichen Mechanismus der Anregung der Elektronen kann noch keine Aussage gemacht werden. Die bei der Gasadsorption frei werdenden Energien betragen in der Regel einige Zehntel Elektronvolt. Dies

wird schon dadurch gezeigt, dass durch Temperaturerhöhung die adsorbierten Gase wieder befreit werden. Somit müssten die Adsorptionsenergien mehrerer adsorbierter Molekeln zusammenwirken, um ein Elektron anzuregen.

Literatur

¹⁾ N. GRÖGLER und H. STAUFFER, *Helv. Phys. Acta* **32**, 129 ff. (1959).

²⁾ F. G. HOUTERMANS, E. JÄGER, M. SCHÖN und H. STAUFFER, *Ann. d. Phys.* **20**, 283 ff. (1957).

Structure hyperfine du spectre de résonance magnétique du chrome dans le rutile

par J. SIERRO et R. LACROIX

(Institut de physique de l'Université de Genève)

et K. A. MÜLLER

(Battelle Memorial Institute, Genève)

La résonance paramagnétique d'ions Cr^{3+} a été étudiée dans un cristal de rutile (TiO_2) où ils sont substitués à des ions Ti^{4+} à raison d'un pour 50000.

Bien que le rutile appartienne au système tétragonal, les deux ions de titane de sa maille élémentaire sont soumis à un champ électrique de symétrie orthorhombique créé par les six ions d'oxygène voisins disposés selon les sommets d'un octaèdre déformé.

L'état fondamental de l'ion Cr^{3+} dans le champ cristallin est un quadruplet de spin ($S = 3/2$) qui se décompose, sous l'action combinée de l'interaction spin-orbite et de la partie non cubique du champ électrique, en deux doublets séparés par une différence d'énergie ΔU . Nos mesures de la structure fine¹⁾ nous ont donné pour ΔU la valeur $1,45 \text{ cm}^{-1}$.

Le chrome naturel contient 90,45% d'isotopes pairs de spin nucléaire $I = 0$ et 9,55% de Cr^{53} pour lequel $I = 3/2$. Pour ce dernier isotope il convient donc de tenir également compte de l'interaction du spin électronique \vec{S} avec le spin nucléaire \vec{I} .

Si on choisit comme axes de référence les axes de symétrie locale, l'axe z étant l'axe tétragonal du cristal, l'hamiltonien de spin pour le Cr^{53} sera de la forme:

$$\mathfrak{H} = \beta \sum_i g_i B_i S_i + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + \sum_i K_i S_i I_i$$

Nos mesures, effectuées à la fréquence de 9200 MHz, ont porté en particulier sur la détermination des constantes K_i . Dans la limite des erreurs, nous les avons trouvées égales entre elles (interaction isotrope), avec la valeur

$$K = 17 \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

qui est supérieure à celle publiée par GERRITSEN *et al.*²⁾.

De l'isotropie de la partie nucléaire de l'hamiltonien $\mathfrak{H}_N = K(\vec{S} \cdot \vec{I})$ on serait tenté de conclure à une structure hyperfine isotrope qui, étant donné les valeurs de I et K , consisterait en un spectre de quatre raies équidistantes d'égale intensité, et dont l'extension totale serait de 54 gauss.

En réalité un tel spectre s'observe lorsque \vec{B} est parallèle à l'un des axes de symétrie locale de l'ion chrome, alors que, pour des directions intermédiaires, la structure hyperfine présente une anisotropie pouvant être considérable, l'extension du spectre hyperfin dépassant dans certains cas 200 gauss.

Cette anisotropie résulte du mécanisme suivant: L'écart $\Delta U = 1,45 \text{ cm}^{-1}$ entre les niveaux pour $B = 0$ étant grand par rapport à la séparation due au champ magnétique, qui vaut à la résonance $0,31 \text{ cm}^{-1}$, les états du



système ne sont pas caractérisés par le nombre quantique magnétique de spin M , qui n'est pas un bon nombre quantique. Ces états sont donc combinaisons linéaires des états $|M\rangle$.

On considère ensuite les éléments de matrice de $\mathfrak{H}_N = K(\vec{S} \cdot \vec{I})$,

$$\langle Mm | \mathfrak{H}_N | M'm'' \rangle,$$

où m est le nombre quantique magnétique nucléaire. Ceux-ci répondent à la règle de sélection $\Delta M = -\Delta m = 0, \pm 1$.

Les états de spin étant en général superposition d'états $|M\rangle$ dont M diffère d'une unité, la matrice de \mathfrak{H}_N relative à un niveau de spin contient des éléments non diagonaux susceptibles de modifier substantiellement l'ampleur de la structure hyperfine. Corrélativement, des raies supplémentaires, habituellement d'intensité extrêmement faible (raies interdites), ont des probabilités de transition importantes.

L'accord entre les mesures et la théorie est très satisfaisant, tant pour la position des raies que pour leur intensité. On peut aisément s'en rendre compte sur la figure, qui représente le spectre hyperfin mesuré et calculé pour une des deux raies observées lorsque le champ magnétique forme des angles égaux avec les axes x et y et un angle de 20° avec l'axe z . La grande raie centrale, qui n'est pas indiquée sur le spectre théorique, est celle des isotopes pairs.

Cette expérience nous montre tout l'intérêt qu'il peut y avoir à considérer l'influence du champ cristallin sur la structure hyperfine. Dans le but d'approfondir ce type de phénomène, nous avons engagé une recherche analogue sur l'ion Mn^{4+} placé également dans le réseau du rutile.

Nous tenons à remercier le Dr A. LINZ, qui a mis à notre disposition le cristal de rutile, ainsi que le Dr H. GRÄNACHER, qui a orienté les échantillons.

Nos remerciements vont également au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique grâce auquel ces recherches sont réalisées.

Bibliographie

- ¹⁾ J. SIERRO, K. A. MULLER et R. LACROIX, Archives des Sciences 1959 (sous presse).
- ²⁾ H. J. GERRITSEN, S. E. HARRISON, H. R. LEWIS et J. P. WITKE, Physical Review Letters 2, 153 (1959).

Lösungsmittleinfluss auf die relative Lage der Ringprotonenresonanzlinien in aromatischen Molekülen

von P. DIEHL und I. GRÄNACHER
(Physikalisches Institut der Universität Basel)

Frühere kernmagnetische Resonanzuntersuchungen¹⁾ an Phenolen zeigten, dass gleichzeitig mit den typischen Verschiebungen der OH-Protonenlinien durch Wasserstoffbrückenbindung relative Verschiebungen der Ringprotonen auftreten. Ausgehend von diesen Messungen stellten wir uns die Frage, ob es nicht möglich ist, die grosse Polarisierbarkeit der π -Wolke zu benützen, um in monosubstituierten Benzolen

Komplexbildung durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen anderer Art als der H-Brücke nachzuweisen. Wir machten zu diesem Zweck Verdünnungsreihen mehrerer monosubstituierter Benzole in verschiedenen Lösungsmitteln und fanden ähnliche Effekte wie in Phenol, d. h. Verschiebungen der Orthoprotonenlinien relativ zu den Meta- und Paralinien.

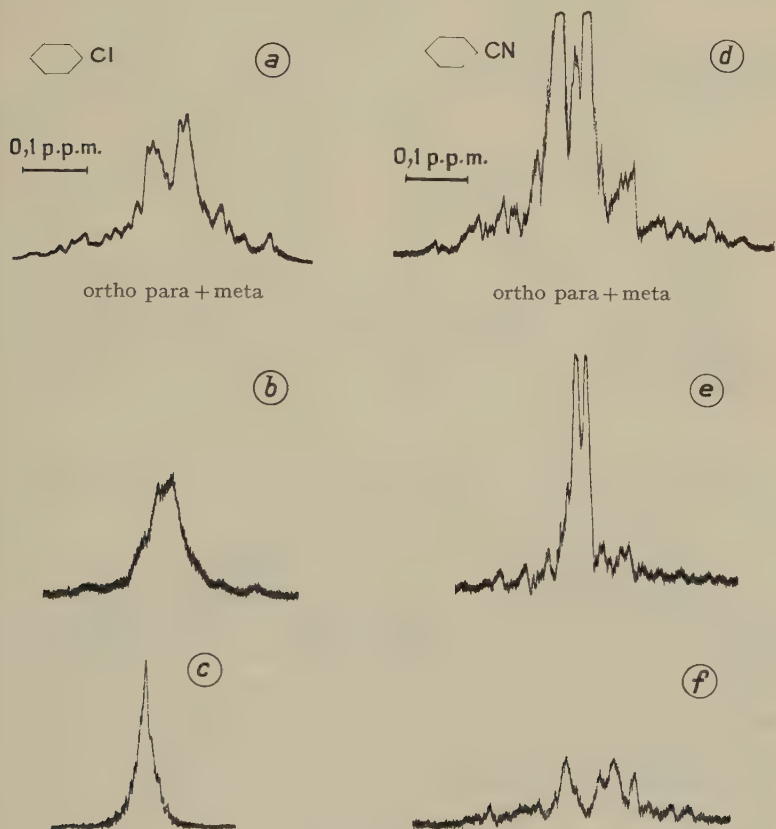


Fig. 1

Einfluss der Lösungsmittel auf die Spektren von Chlorbenzol und Benzonitril

- a) Chlor-Benzol rein; b) Chlor-Benzol 5 Mol % in Cyclohexan; c) Chlor-Benzol 5 Mol % in Aceton; d) Benzonitril rein; e) Benzonitril 5 Mol % in Schwefelkohlenstoff; f) Benzonitril 5 Mol % in Dioxan.

Figur 1 zeigt in einigen Spektren den Einfluss des Lösungsmittels. Die Veränderung der Spektren wird in diesen Fällen besonders deutlich, weil die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung von gleicher Größenordnung sind.

In Figur 2 wird der Einfluss des Lösungsmittels Acetonitril auf Anisol und Brombenzol gezeigt. Zwei ähnliche Spektren werden in diesem Fall durch das gleiche Lösungsmittel sehr verschiedenbeeinflusst.



Fig. 2

Lösungsmiteleinfluss auf die Spektren von Anisol und Brombenzol
 a) Anisol rein; b) Anisol 5 Mol % in Acetonitril; c) Brombenzol rein;
 d) Brombenzol 5 Mol % in Acetonitril

Während es sehr schwierig sein dürfte, im einzelnen Fall quantitative Aussagen zu machen, lassen die Spektren der Figur 2 doch eine qualitative Deutung zu. Als Wechselwirkung kommen in Frage: Orientierung und Anziehung von Dipolen, Polarisation von Ladungssystemen und quantenmechanische Effekte (Dispersionskräfte und Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen²⁾). Im Anisol tritt ein schwacher, sterisch schlecht zugänglicher Dipol in Wechselwirkung mit dem starken Dipol Acetonitril. Brombenzol weist ein stärkeres Dipolmoment auf, das besser zugänglich ist. Ausserdem ist das substituierte Bromatom stark polarisierbar. Die Wechselwirkung ist in der Folge stärker als im Anisol. Es finden im Brombenzolring Ladungsverschiebungen statt.

Im Fall des Anilins (Fig. 3) ist ersichtlich, dass die Beeinflussung der Spektren durch zwischenmolekulare Kräfte eindeutig durch sogenannte Wasserstoffbrücken am stärksten ist, sei es in Aceton (O-H-N) oder in Acetonitril (N-H-N).

Eine Zusammenstellung einiger gemessener Verschiebungen (Fig. 4) zeigt, wie schwierig es ist, eine allgemein gültige Deutung für diese Werte zu finden.

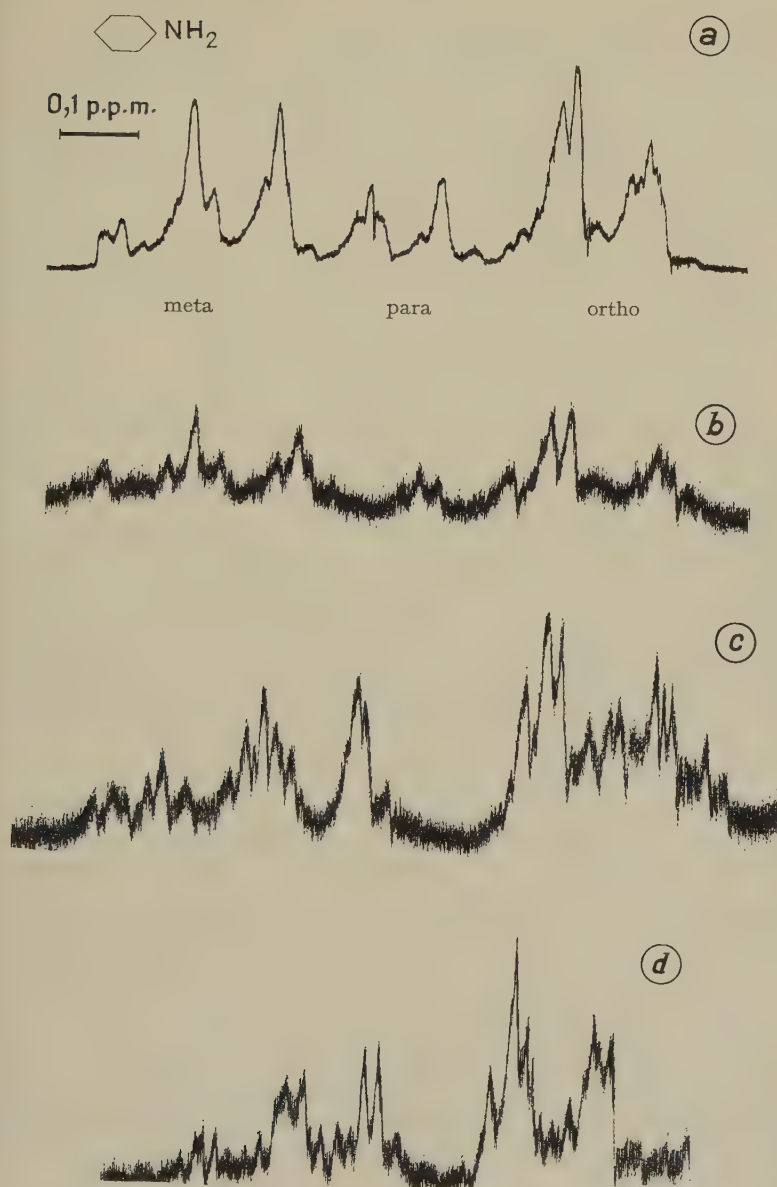


Fig. 3

Lösungsmiteleinfluss auf das Spektrum von Anilin

- a) Anilin rein; b) Anilin 5 Mol % in Normalhexan;
c) Anilin 5 Mol % in Acetonitril; d) Anilin 5 Mol % in Aceton

<div style="display: inline-block; transform: rotate(-45deg); font-size: small;"> gelöster Stoff Lösungsmittel </div>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$
CS_2	0	+3	0	+5	+8	+5	- 2	- 5	
CCl_4	-4	0	+4	+4	+6	+3	-10	- 9	-18
C_6H_{12}	0	0	0	+3	0	0	-14	-11	-16
CH_3COCH_3	-3	0	+4	+5	+9	+4	0	-20	-14
CH_3CN	0	0	+4	+5	+8	+4	0	-18	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	0	-4	+3	+4	+3	+4	- 6	-13	-20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	0	0	+4	+8	+10	- 3	-20	

Fig. 4

Veränderung der chemischen Verschiebung zwischen Ortho- und Paraproton von monosubstituierten Benzolen [5 Mol %] in verschiedenen Lösungsmitteln

Negative Verschiebung bedeutet: Die Ortho-Protonenresonanzlinie ist in Lösung bezüglich der Paralinie nach tieferem Feld als in der reinen Substanz verschoben.

1 Einheit = 10^{-8} H_0 ; Genauigkeit: ± 2 Einheiten;

Resonanzfrequenz = 56,4 MHz.

In gewissen Fällen sind allerdings Gesetzmässigkeiten vorhanden. So lassen die von Fluor bis Iod zunehmenden Verschiebungen der Ortho-Protonenlinien in Alkohollösung die Vermutung einer Wechselwirkung der OH-Gruppe mit den zunehmend polarisierbaren Halogenen zu. Interessant ist auch das Molekül Nitrobenzol, bei welchem die gemessene relative Verschiebung der Orthoprotonen sich proportional dem Dipolmoment des Nitrobenzolmoleküls im entsprechenden Lösungsmittel verändert. In Cyclohexan ist die Verschiebung am grössten, ebenso liegt in diesem Fall der Wert des Nitrobenzol-Dipolmomentes am nächsten beim Gaswert. Die Vermutung liegt also nahe, dass die gemessene Verschiebung dem Aufbrechen zwischenmolekularer Bindungen der Nitrobenzolmoleküle entspricht.

Eine Schwierigkeit der Interpretation der gemessenen Verschiebungen liegt in der Tatsache, dass es sich um Differenzmessungen handelt, falls die reine Substanz bereits Komplexe bildet. Die Verschiebung entspricht dann der Differenz zwischen der Verschiebung bei Aufbrechen der Kom-

plexe zwischen identischen Molekülen und einer zweiten Verschiebung bei Bildung der Komplexe mit dem Lösungsmittel.

Zusammenfassend kann aus den vorliegenden Messungen geschlossen werden, dass zwischen monosubstituierten Benzolen und verschiedenen Lösungsmitteln zwischenmolekulare Kräfte auftreten, die zur Bildung von Komplexen führen können. Die Stärke der Bindung ist in komplizierter Weise u. a. abhängig von Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Geometrie sowohl der gelösten Substanz als auch des Lösungsmittels.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ IRIS GRÄNACHER und P. DIEHL, wird in Archives des Sciences (Genf) erscheinen.
- ²⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. Chem. Soc. 72, 600 (1950).

Wachstum von Eis-Wassergemischen im Hagelversuchskanal

VON ROLAND LIST

Eidg. Institut für Schnee- und Lawinenforschung, Weissfluhjoch-Davos

Versuche über starke Vereisungen von Körpern in einem Luftstrom ergeben, dass vielfach Eisansätze entstehen, in denen in mehr oder weniger zusammenhängenden Kavernensystemen flüssiges Wasser auftritt. Diese Tatsache findet ihre Begründung darin, dass die Kältereserve oder die Ventilation des Untersuchungsobjektes ungenügend ist um durch Aufnahme der Gefrierwärme eine komplette Phasenumwandlung des anfallenden Wassers zu gewährleisten. In bestehenden Theorien, speziell über die Physik der Hagelbildung^{1) 2)}, wurde bisweilen vorausgesetzt, dass der ganze Massenzuwachs einer Ursprungspartikel nur durch die beim Aufprall an dieselbe gefrierenden Wassertropfen verursacht wird, währenddem das flüssig bleibende Wasser vom umgebenden Luftstrom mitgerissen werde. Dieses Abtropfen kann wohl im Experiment beobachtet werden, dessen Ausmass ist jedoch nicht so gross wie angenommen.

Eis-Wassergemische können relativ schwer erkannt werden, da sie an eine Temperatur von 0°C gebunden sind. Beobachtet man bei höheren Temperaturen ein allfälliges langsames Auslaufen von Wasser, so ist man meist versucht zu sagen, dass es von einem Schmelzprozess herrühre; – werden die H₂O-Eutektika vor der Untersuchung bei tieferen Temperaturen aufbewahrt, so gefriert auch der Wasseranteil, – es entstehen kompakte Eiskörper. Dies bedeutet, dass spezielle Untersuchungsmethoden notwendig sind, um genaueren Einblick in den Aufbau solcher Gebilde zu erhalten.

Um diese Verhältnisse zu veranschaulichen, wurden im Hagelversuchskanal – einem im Messteil vertikalen Windkanal mit geschlossenem Kreislauf, der die Erzeugung stärkster Vereisungen ermöglicht³⁾ – aufgehängte Kugeln mit einem Durchmesser von 1,8 cm in einem Luftstrom

von rund 12,5 m/s Geschwindigkeit vereist. Der Tropfen-Wassergehalt der Luft betrug dabei schätzungsweise 35 g/m^3 , während die Lufttemperatur direkt vor dem vereisenden Objekt mit -17°C angegeben werden kann. Innerhalb einer Minute wuchs nun diese Ursprungskugel von 3,2 g Gewicht zu einem glockenartigen Gebilde von 11,6 g. Nach einem vollständigen Durchgefrieren des darin enthaltenen Wassers wurde mit der üblichen Methode ein Dünnschnitt von 0,3 mm Dicke hergestellt. *Figuren 1 und 2* zeigen dessen Aussehen in durchscheinendem und polarisiertem Licht. Der kalorimetrisch bestimmte Wasseranteil des Zuwachses eines im Parallelversuch erzeugten analogen Gebildes wurde mit 72% des Gewichtes bestimmt, währenddem nur 28% auf das neu entstandene Eis entfallen!

Eine weitere Kugel wurde nun bei ähnlichen Bedingungen vereist und anschliessend in einer Zentrifuge bei 0°C sorgfältig ausgeschleudert. Der Aufbau des dabei zutage tretenden Eisgerüsts ist aus *Figuren 3 und 4*

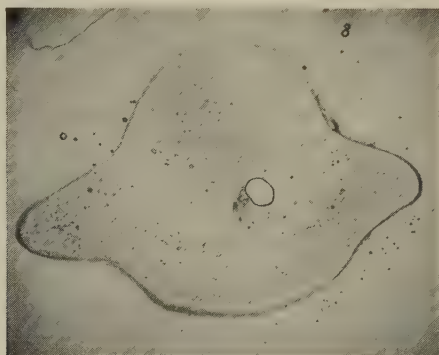


Fig. 1

Dünnschnitt einer Eiskugel mit künstlich erzeugttem Eisansatz, eingebautes Wasser nachträglich gefroren, in durchscheinendem Licht (1:0,67)

ersichtlich. (Diese Dünnschnitte wurden im Gegensatz zu oben nicht vollständig durch Aufgefrieren, sondern kombiniert mit Phtalsäuretechnik bei -20°C angefertigt.)

Der Vergleich von *Figuren 1 mit 3* bzw. *2 mit 4* zeigt nun, wie trügerisch sich eventuelle Schlüsse auf den Aufbau von Eiskörnern erweisen können, sobald ein nachträgliches Gefrieren überschüssigen Wassers nicht erkannt wird. Diese Gefahr tritt namentlich in Erscheinung, wenn gesammelte Hagelkörner vor ihrer Untersuchung in einem Kühlschrank aufbewahrt werden.

Interessanterweise konnten bei den wachsenden Eiskugeln auch Funkenentladungen an die Umgebung beobachtet werden. Die auftretenden Potentialdifferenzen wurden jedoch noch nicht gemessen.

Die Bedeutung der Eis-Wassergemische für die Physik der Hagelbildung liegt in der Aufdeckung einer speziell schnellen Wachstumsweise einzelner Hagelschlossen, kann doch in der Natur bedeutend mehr Wasser



Fig. 2

Dünnschnitt einer Eiskugel mit künstlich erzeugtem Eisansatz, eingebautes Wasser nachträglich gefroren, in polarisiertem Licht (1:0,67)

angelagert werden, als bisher auf Grund mehr theoretischer Überlegungen angenommen wurde.

Bei steigendem Anteil des flüssigen Wassers wird zudem eine Wachstumstendenz einzelner Kornzwischenphasen zum Scheibencharakter be-

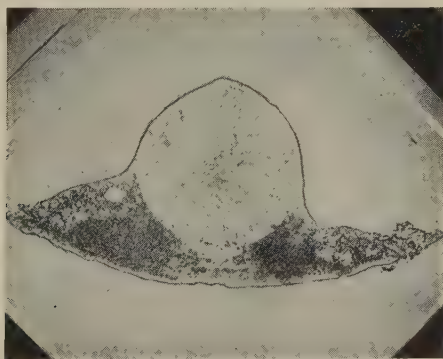


Fig. 3

Dünnschnitt einer Eiskugel mit künstlich erzeugtem Eisansatz, ursprünglich eingebautes Wasser ausgeschleudert, in durchscheinendem Licht (1:0,92)

vorzugt, da durch den niedrigsten statischen Druck an der Kornperipherie das noch flüssige Wasser an diese Stelle gesogen wird.

Die damit entstehenden Kornformen weisen grössere Luftwiderstandskoeffizienten und Querschnittsflächen gegen den Luftstrom (Scheiben fallen mit der Hauptebene senkrecht zur Fallrichtung) auf, was infolge

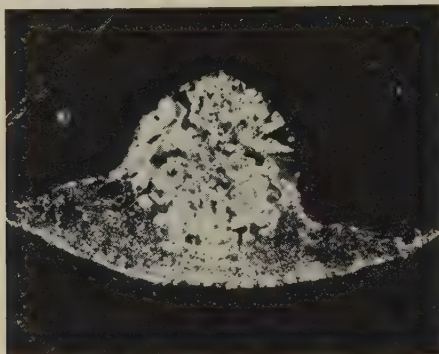


Fig. 4

Dünnschnitt einer Eiskugel mit künstlich erzeugtem Eisansatz, ursprünglich eingebautes Wasser ausgeschleudert, in polarisiertem Licht (1:0,92)

reduzierter Fallgeschwindigkeit eine weitere Begünstigung der Akkreszenzbedingungen zur Folge hat.

Eine weitere Erkenntnis aus dem Auftreten von Eis-Wassergemischen ist die Ermöglichung von Hagelkorn-Dichten, die über der Dichte von Eis ($0,915 \text{ g/cm}^3$) liegen, jedoch immer unter derjenigen von Wasser.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms der Eidgenössischen Kommission zum Studium der Hagelbildung und der Hagelabwehr ausgeführt, es standen hierzu Kredite des Schweizerischen Nationalfonds zur Verfügung. Eine ausführlichere Publikation über die angeschnittenen Probleme erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt.

Literaturverzeichnis

- 1) T. E. W. SCHUMANN, Quart. J. R. met. Soc. 64, 1 (1938).
- 2) F. H. LUDLAM, Nubila 7, 12 (1958).
- 3) R. LIST, Z. angew. Math. Phys. 10, 381 (1959).

Remarques sur un modèle de transition solide-liquide de quelques métaux

par PH. CHOQUARD et J.-C. COURVOISIER
(Institut Battelle, Genève)

Si l'on observe les propriétés thermiques des métaux dans le domaine de température compris entre leur température de Debye et leur point de fusion, on remarque que les chaleurs spécifiques, mesurées à pression

constante, peuvent dépasser de 10 à 30% la valeur de $6R$ donnée par la loi de Dulong-Petit et l'énergie interne de 5 à 15% l'énergie de Debye. En soustrayant la correction usuelle due à l'anharmonicité des potentiels entre proches voisins (8 à 11% sur la chaleur spécifique et 3 à 6% sur l'énergie interne) on constate un écart systématique et croissant avec la température par rapport aux valeurs de C_v et E_v classiques. A la fusion il y a un saut de l'énergie et de l'entropie, sauts qui correspondent aux changements de configurations dus à la rupture de l'ordre à distance qui se manifeste aussi par un accroissement de volume. Mais jusqu'au point de fusion il y a cet écart qui croît continuellement! Nous allons esquisser un modèle susceptible de rendre compte de cet écart.

Dans l'état liquide, on imagine aisément les rotations et déplacements que les atomes exercent les uns par rapport aux autres. Ces mouvements ne sont toutefois pas libres, mais *inhibés*. En augmentant l'inhibition, on arrive à l'empêchement pratiquement total de tels mouvements, situation caractéristique de l'état solide aux basses températures. On peut tenter d'exprimer cette inhibition dans une version simple, inspirée de la première référence, en considérant chaque degré de liberté soumis à la force dérivée du potentiel

$$V = \frac{V_0}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi s}{s_0} \right)$$

où V_0 est la hauteur de la barrière et s_0 la distance interatomique. L'effet coopératif caractéristique de la fusion s'exprimera par une dépendance de V_0 en fonction du volume et du degré d'ordre-désordre. V_0 dépend en principe également de la température. Mais dans cette note nous nous limiterons à tirer les conséquences de ce modèle simple pour la chaleur spécifique et l'énergie interne à volume constant, c'est-à-dire pour un s_0 donné, de quelques métaux jusqu'au point de fusion. L'inhibition étant grande, les particules sont confinées dans leurs cellules, la fonction de partition du cristal pourra s'écrire dans ces conditions comme Q^{3N} , avec

$$\begin{aligned} Q &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} \int_{-\frac{1}{2}s_0}^{+\frac{1}{2}s_0} ds \exp \frac{-1}{KT} \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{V_0}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi s}{s_0} \right) \right] \\ &= \sqrt{2\pi m KT} s_0 \exp \frac{-V_0}{2KT} \cdot J_0 \left(\frac{iV_0}{2KT} \right) \end{aligned}$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0. On a représenté graphiquement ci-dessous les expressions pour l'énergie et la chaleur spécifique par degré de liberté, expressions dérivées en appendice, en fonction de V_0 et T .

On constate que C_v , fonction universelle de $z = V_0/2KT$ passe de la valeur $1K$ de la *limite harmonique*, quand $V_0 \rightarrow \infty$, pour atteindre $1/2 K$ de la translation libre pour $V_0 = 0$ en passant par un *maximum* = $1,18 K$ en $z = 2,5$. Ce modèle simple fournit donc une contribution supplé-

mentaire maximum de $0,18 K$ par degré de liberté portant la limite classique de $5,96 R$ à $7,02 R$. Le diagramme de la figure 2 montre l'énergie en fonction de la température pour un $V_0 = V_{0s}$, constante caractéristique du métal considéré et, sur la figure 1, l'énergie en fonction de V_0

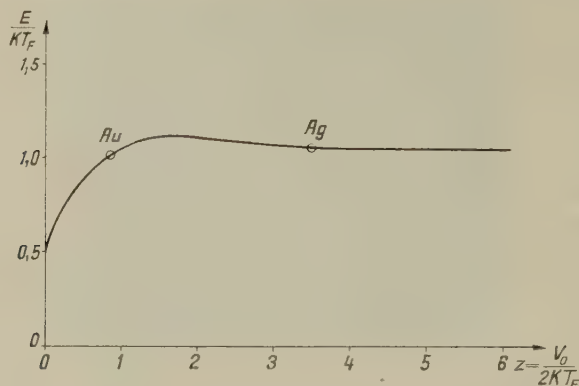


Fig. 1

Energie en fonction de la barrière de potentiel pour une température donnée

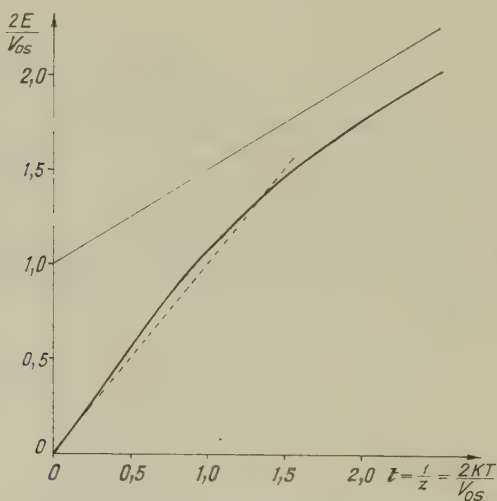


Fig. 2

Energie en fonction de la température pour une barrière de potentiel donnée

pour une température constante prise en particulier égale à la température de fusion.

Nous allons illustrer dans ce qui suit comment par ce modèle on peut interpréter entre autres le comportement de métaux c. f. c. tels que l'argent et l'or. Pour en obtenir une description correcte dès les basses

températures, on devrait remplacer dans nos expressions KT par l'énergie de Debye. Ceci diminuerait les valeurs de E et de C_v dans les proportions que l'on sait. Pour l'Ag, la courbe $C_v(T)$ obtenue par soustraction de la correction usuelle possède autour de 300°C un point d'inflexion à partir duquel la seconde dérivée est positive, c'est-à-dire C_v croît avec la température de façon qualitativement identique à C_v de la figure 3.

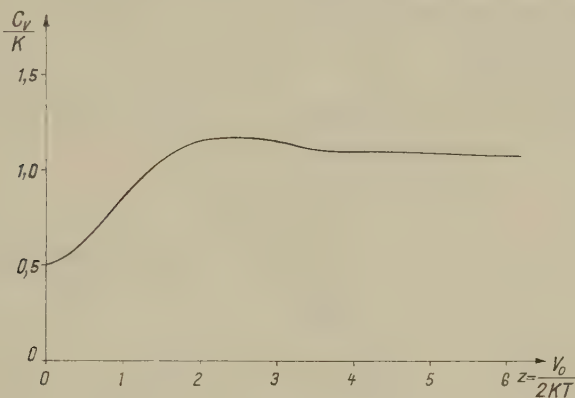


Fig. 3

Chaleur spécifique C_v , fonction universelle de $z = V_0/2KT$

Quant à l'énergie, $E_{\text{num.}} = \int_0^T C_v \cdot dT$, intégrée numériquement, si on la

porte en fonction de l'énergie de Debye E_D on constate un comportement parabolique avec une tangente initiale égale à l'unité. Calculant le rapport $E_{\text{num.}}/E_D$ pour l'écart maximum qui a lieu au point de fusion et qui vaut 1.057, on peut déterminer sur la courbe $E(V_0)$ de la figure 1 pour quelle valeur de $z = z_F$ on aura l'intersection des courbes $E_{TF}(V_0)$ avec $E_{Vos}(T)$. Il y a deux points possibles mais la corrélation avec l'allure parabolique de l'énergie impose le premier point $z_F = 3,5$. Cette valeur permet de déterminer le paramètre V_{0s} pour lequel on trouve 47 Kcal; valeur que l'on compare à l'énergie d'activation pour la self-diffusion qui vaut 44 Kcal. Cette similitude est fortuite mais l'ordre de grandeur est en tous cas obtenu. Pour l'argent la valeur maximum de C obtenue d'après la figure 3 pour $z = 2,5$ semble bien ne pas être atteinte avant le point de fusion.

Pour l'or la situation est différente. La courbe $C_v(T)$ a son maximum autour de 50°C d'où elle diminue. En portant de nouveau l'énergie $E_{\text{num.}} = \int_0^T C_v dT$ en fonction de l'énergie de Debye on constate une croissance parabolique, puis il y a inflexion et l'allure est bien reproduite par la fonction $E_{V_0}(T)$ du modèle (fig. 2) qui pour $t \ll 1$ va comme

$kT + (kT)^2/4 V_0$ et pour $t \gg 1$ z est asymptotique à $V_0/2 + kT/2$. En calculant $E_{\text{num.}}/E_D = 1,01$ à la température de fusion, on peut déterminer sur la courbe $E(V_0)$ de la figure 1, le point z_F situé cette fois au-delà du maximum et pour lequel on trouve 0,85 auquel correspond un $V_{0s} = 12$ K cal. L'énergie d'activation de self-diffusion mesurée à 800°C , donc 260°C au-dessous du point de fusion vaut 38 K cal!

Le modèle proposé et formulé de façon toute primitive permet une interprétation qualitative des faits qui nous encourage à poursuivre une recherche dans ce sens.

Nous tenons à remercier Madame JACQUELINE ROSSET et Monsieur J. HERSCH de leur participation active à ce travail.

APPENDICE

Avec
$$z = \frac{V_0}{2 k T}$$

$$Q = m k T s_0 e^{-z} J_0(iz) .$$

En posant
$$Z(z) = \frac{d}{dz} \ln J_0(iz) = \frac{-i J_1(iz)}{J_0(iz)}$$

on a
$$E = - \frac{V_0}{2} \frac{d}{dz} \ln Q$$

$$= - \frac{V_0}{2} \left(- \frac{1}{2z} - 1 + Z \right)$$

$$E = \frac{kT}{2} + \frac{V_0}{2} (1 - Z) \quad (1)$$

Pour les figures 1 et 2 on a besoin de décrire $E_T(V_0)$ et $E_{V_0}(T)$. Il convient d'écrire:

$$\frac{E_T(V_0)}{kT} = \frac{1}{2} + z[1 - Z(z)] \quad \text{et} \quad (2)$$

$$\frac{2 E_{V_0}(T)}{V_0} = \frac{t}{2} + [1 - Z(t)] \quad t = \frac{1}{z} \quad (3)$$

ce qui rend ces expressions universelles.

Admettant pour simplifier $V_0 = \text{constant} = V_{0s}$ jusqu'au point de fusion T_F , l'intersection des courbes aura lieu pour

$$z = z_F = \frac{V_{0s}}{2 k T_F} \quad E_{T_F}(V_{0s}) = E_{V_{0s}}(T_F) . \quad (4)$$

Donnons encore les développements en série:

$$z \approx 0, \quad t \rightarrow \infty :$$

$$\frac{E}{kT} = \frac{1}{2} + z - \frac{z^2}{2} + \frac{z^4}{16} + \dots \quad (5)$$

$$E = \frac{kT}{2} + \frac{V_0}{2} - \frac{V_0^2}{8kT} + \dots \quad (5')$$

$$z \rightarrow \infty, \quad t \rightarrow 0 :$$

$$\frac{E}{kT} = 1 + \frac{1}{8z} + \frac{1}{8z^2} + \dots \quad (6)$$

$$E = kT + \frac{(\hbar T)^2}{4V_0} + \frac{(\hbar T)^3}{2V_0^2} - \dots \quad (6')$$

Pour la chaleur spécifique, on a une fonction universelle

$$\frac{C_V}{k} = z^2 \frac{d^2}{dz^2} \ln Q$$

$$= \frac{1}{2} + z^2 \cdot Z'(z)$$

$$\frac{C_V}{k} = \frac{1}{2} - zZ + z^2(1 - Z^2). \quad (7)$$

Pour les développements en série, on a

$$z \approx 0:$$

$$\frac{C_V}{k} = \frac{1}{2} + \frac{z^2}{2} - \frac{3}{16} z^4 + \dots \quad (8)$$

$$\text{et } z \rightarrow \infty:$$

$$\frac{C_V}{k} = 1 + \frac{1}{4z} + \frac{3}{8z^2} - \dots$$

Tables

z	0	0,5	1	2	3	4	5
t	∞	2	1	0,5	0,333	0,25	0,2
$\frac{E_T(V_0)}{kT}$	0,5	0,879	1,053	1,1048	1,07	1,048	1,035
$\frac{2E_{V_0}(T)}{V_0}$	∞	1,758	1,053	0,5524	0,357	0,262	0,207
$\frac{C_v}{k}$	0,5	0,164	0,853	1,16	1,16	1,20	1,10

Bibliographie

G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, p. 510.

G. BORELIUS, *Changes of State of Simple Solid and Liquid Metals*, *Solid State Physics*, Vol. 6, p. 65-94.

A. EUCKEN und W. DANNÖHL, *Z. f. Elektrochemie* 39-40, 789 (1933/34).
American Institute of Physics Handbook, 1957.

The Mechanism of the Reversal of the Spontaneous Polarization in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ Single Crystals

by E. FATUZZO

(Laboratories RCA Ltd., Zurich)

$\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ is a new ferroelectric material described by PEPINSKY and VEDAM¹). They report a large spontaneous polarization at room temperature of $15 \mu\text{coul}/\text{cm}^2$ and a 60 cycle coercive field of 1.4 KV/cm. The Curie point cannot be reached, as the material decomposes at around 100°C .

In all ferroelectrics the reversal of the polarization happens through two mechanisms²): first the nucleation of new domains and second the growth of these domains through the sample by domain wall motion.

The switching in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ has been studied as a function of applied electric field E . At low fields the switching time t_s follows the law

$$t_s - t_0 \propto e^{\alpha E}$$

which was first found in BaTiO_3 ³). At higher fields (5 KV/cm up to 50 KV/cm) it follows a power law of the form:

$$t_s = kE^{-5/2}$$

where k is a constant.

Thermal and electrical treatment of the sample has been performed so as to affect the surface or the bulk of it. Since the nucleation happens at the surface and the domain wall motion in the bulk, this technique⁴) permits to study which of the two mechanisms is the slower and hence the determining one in the reversal of the polarization. This study led to the conclusion that up to fields of 50 KV/cm the switching is determined by the nucleation time. It thus appears that not only the exponential but also the $5/2$ law is determined by the nucleation rather than by the domain wall motion.

The nucleus-nucleus interaction⁴) is very high; the effect of the waiting time⁵) between two opposite applied pulses on the switching is negligible.

It seems that all ferroelectrics with a high spontaneous polarization like BaTiO_3 and $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ tend to have a strong nucleus-nucleus inter-

action, a very dominating nucleation mechanism, and no bias. The opposite trend seems to exist for materials with low spontaneous polarization.

A more detailed paper about this subject will be published somewhere else.

References

- ¹⁾ R. PEPINSKY, private communication; see also Bull. Amer. Phys. Soc. II, Vol. 4, p. 63 (1959).
- ²⁾ W. J. MERZ, Phys. Rev. 95, 690 (1954).
- ³⁾ W. J. MERZ, J. Appl. Phys. 27, 938 (1956).
- ⁴⁾ E. FATUZZO, W. J. MERZ, to be published.
- ⁵⁾ E. FATUZZO, Helv. Phys. Acta 31, 309 (1958).

Magnétogalvanisme et Superconduction

par ALB. PERRIER (Lausanne)

I. Une des propriétés singulières du superconducteur est l'impossibilité d'y observer jusqu'ici de magnétogalvanisme; et la réapparition des phénomènes de ce groupe est toujours simultanée de celle de la résistance (découvertes de KAMERLINGH ONNES et TUIJN).

Il y a fort longtemps déjà (1926)¹⁾, nous avons signalé brièvement une justification théorique de l'absence d'effet Hall, fondée sur une dualité (év. multiplicité) hypothétique des mécanismes du courant dans un même milieu métallique.

La question est reprise ici d'un point de vue plus général: nous montrons qu'une *résistivité très faible implique thermodynamiquement un effet Hall-tension très faible*, ce indépendamment de tout mécanisme particulier; puis nous examinons comment ce résultat peut être étendu à la superconduction, nonobstant les répartitions de courant qui y sont considérablement différentes.

II. Considérons une lame traditionnelle de Hall que nous complétons en outre en sorte qu'il se constitue un *circuit transversal complètement fermé*, ainsi que nous l'avons invoqué et décrit déjà ailleurs²⁾. Cette fermeture transversale est constituée par un empilement de boucles minces identiques, parallèles au plan des $y z^*$) et isolées les unes des autres. Nous les choisissons telles que leur résistivité ne s'abaisse pas notablement même à basse température.

Maintenons dans la lame un courant I_x , appliquons lui un champ magnétique \vec{H}_z assez faible pour ne pas altérer sensiblement sa résistance

*) Le système de référence est le trirectangle usuel: plan de la lame xy , courant «primaire» I_x , J_x , effet Hall: \vec{E}_y , \vec{I}_y , \vec{H} resp. \vec{B} , normal à xy : $0z$.

et refroidissons progressivement le dispositif tout en mesurant les énergies W_x dans la lame et W_y dans les fermetures. Cette chaleur Joule W_y est *prélevée entièrement sur* W_x ³⁾ par l'entremise de la tension Hall U_y entre les arêtes $0y$, donc entre les extrémités des fermetures.

Au fur et à mesure de l'abaissement de la résistance, W_x s'abaisse pratiquement. W_y lui est nécessairement très inférieure (faiblesse de $\tan \varphi$ en raison de l'intensité de \vec{H}) et cela entraîne pour les tensions U_y transversales (soit pour \vec{E}_y) des valeurs réduites à proportion, ce jusque et y compris le cas des *conditions habituelles* (résistance infinie de la fermeture transversale).

Nous pouvons donc prévoir que, si par abaissement de la température, la résistivité atteint des valeurs très faibles, l'effet Hall tension doit *nécessairement s'affaiblir dans une proportion semblable*.

Cette déduction n'exclut pas toutefois, semble-t-il, un *effet courant*. Choisissons d'emblée le cas limite le plus favorable du *court-circuit* transversal. Ici, le courant I_y pour s'établir, doit emprunter à W_x son énergie électrocinétique $LI_y^2/2$, ce qui exigera une *durée prolongée*, une limite supérieure de I_y étant fixée par la résistance résiduelle suivant $0x$ et les *mobilités* suivant $0y$ (voir ci-dessous).

Observons expressément que les conclusions ici formulées pourraient être obtenues de manière presque évidentes à l'aide d'une représentation publiée antérieurement³⁾. Nous tenions toutefois à présenter ce mode thermodynamique pour accentuer sa généralité et faciliter l'extension au superconducteur.

III. *Superconduction*. On entrevoit sans peine quelques conséquences d'une extension abrupte des considérations développées plus haut à la résistance non plus très faible, mais *proprement nulle*: effet Hall potentiel nul, courant Hall, s'il y a lieu, s'établissant en un temps infini, mais sans qu'on puisse fixer de limite à son intensité (f. e. m. finie!) autre que celle qui détruit la superconductivité, etc.

Toutefois pareilles extensions se heurtent aux propriétés caractéristiques qui distinguent nettement les supercourants, savoir notamment leur distribution pelliculaire et leurs actions capitales sur l'induction magnétique résultante quant à sa grandeur comme à sa direction.

Nous pensons néanmoins que la déduction thermodynamique esquissée plus haut peut être maintenue ainsi: Considérons que les courants circulant dans l'échantillon sont entièrement concentrés vers sa surface en une nappe mince, que le vecteur \vec{B} n'existe que dans l'intérieur de cette nappe et que sa direction est en chaque point parallèle à la surface.

Découpons cette enveloppe siège de supercourants en *rubans infiniment minces par des génératrices normales à la surface et qui s'appuient*

constamment sur les lignes d'écoulement des porte-charge. La composante de \vec{B} normale sur chacun des éléments de ruban *ne saurait entretenir une tension permanente entre les deux bords du ruban* (surface libre et intérieur du conducteur, effet Hall normal à la surface) en raison de l'impossibilité thermodynamique exposée plus haut.

Non seulement il n'y a pas d'échange d'énergie entre les éléments du conducteur, mais on ne peut pas non plus en extraire continuellement par des sondes convenablement disposées. Ce qui est vrai d'ailleurs en présence comme en l'absence de champ magnétique.

IV. *A propos de mécanisme.* Si l'expérience vérifie généralement l'absence d'effet Hall dans les superconducteurs, je pense que nous sommes conduits à admettre cet autre fait: *Il n'y a pas de superconductivité pour les courants de Hall.* Nous avons précisément formulé cette proposition comme hypothèse, en 1926 (*l. c.*), pour rendre compte de l'absence d'effet Hall.

Nous la précisons ici quantitativement: Postulons que les *mobilités électroniques* μ_e afférentes d'une part aux forces habituelles du champ électrique \vec{E} , et à celles μ_m d'autre part de Laplace-Lorentz *peuvent ne pas être égales.* Nous admettions (*l. c.*) que l'*effet Hall-tension* en régime permanent correspond non nécessairement à un *équilibre des forces de Laplace et de celles de Coulomb*, mais toujours à l'*égalité de deux courants transversaux* de sens inverses. On établit alors sur cette base pour la résistivité magnétogalvanique ϱ_h l'expression

$$\varrho_h = \vec{B} \mu_m / \mu_e ne \quad (1)$$

et si en particulier

$$\begin{aligned} \varrho_h &= R \vec{B} \\ R &= \mu_m / \mu_e ne \end{aligned} \quad (2)$$

et enfin si

$$\begin{aligned} \mu_m &= \mu_e \\ R &= 1/ne \end{aligned} \quad (3)$$

qui est exactement ce que donne l'hypothèse classique de l'égalité des forces: ainsi notre image est *plus générale mais nullement en contradiction avec elle.*

Restant dans la logique avec elle, le *superconducteur* se caractérisera par $U_e = \infty$, qui, introduit dans (2), entraîne

$$R = 0,$$

soit précisément l'*absence générale de tension de Hall.* Le jeu physique qui y correspond est simplement que le *courant de Hall non superconducteur* (μ_m finie) est *courtcircuité par un courant inverse superconducteur entretenu par une tension négligeable.*

V. *Effet longitudinal (magnétorésistance)*. Parler d'une magnétorésistance à propos de superconduction nous paraît *dénué de sens réel*, au moins dans l'acception « observable » du terme, ce bien entendu en envisageant toujours des champs inférieurs à leur intensité critique.

L'intensité d'un courant dans un tronçon superconducteur en effet est déterminée entièrement par la résistance (finie) et la f. e. m. du *tronçon extérieur* fermant; ou, s'il s'agit d'un *circuit entièrement superconducteur*, l'intensité est fixée par le flux d'induction Φ qui le traverse; des variations même de l'ordre du double ou du triple de la résistance du super (jusqu'ici pratiquement inaccessible à la mesure) ne peuvent provoquer des variations sensibles de l'intensité.

VI. *Présence de gradients thermiques sans courant électrique*. L'état superconducteur, comme on sait, ne comporte *pas de pouvoir thermo-électrique intrinsèque*. Si, comme nous l'avons toujours admis, l'effet von Ettingshausen-Nernst est proportionnel à cette grandeur, une conséquence abrupte est que le dit effet ne saurait se manifester lui non plus en superconduction, ce indifféremment à tout mécanisme.

Il est alors piquant de relever d'une part que la *déduction thermodynamique* générale du début *n'est plus applicable*, en raison précisément de la présence de différences de température, et d'autre part que notre modèle dualiste autorise la possibilité et d'un *pouvoir thermoélectrique* sous-jacent (donc en intensité, non en potentiel) et en conséquence aussi d'un effet v. E.-N.; mais ce seraient des phénomènes *volumiques masqués* complètement par des *supercourants pelliculaires*.

Ces considérations, en relation étroite avec la matière d'autres notes récentes, seront développées en un article in Helv. Phys. Acta.

Bibliographie

- 1) A. L. PERRIER, Actions électromotrices intérieures et superconduction; *id.*, Effets galvanomagnétiques et superconduction, Bull. Soc. vaud. Sc. naturelles, Vol. 56 (1926), pp. 133-137 et pp. 605-607.
- 2) A. L. PERRIER, La méthode série-parallèle pour élever l'intensité..., Helv. Phys. Acta, Vol. XXVII (1954), pp. 207-211.
- 3) *Id.*, Energétique générale du courant de Hall, Helv. Phys. Acta, Vol. XXXI (1958), p. 558.

Conductivités électrique et calorifique du nickel dans un champ magnétique

par L. BERGER

(Laboratoire de Physique de l'Université de Lausanne)

Des mesures de conductivités électrique et calorifique en champ magnétique, faites sur un échantillon d'un alliage fer-nickel, avaient été exposées dans une précédente communication¹⁾. L'appareillage de mesure avait aussi été très brièvement décrit à cette occasion.

La présente communication expose des mesures analogues, faites sur un échantillon de nickel Johnson-Matthey. Cet échantillon cylindrique, de diamètre 1,5 mm et de longueur 52 mm, recuit sous vide à 1000°C pendant 4 heures, a un rapport de pureté $R_{290}/R_{4,15}$ égal à 60.

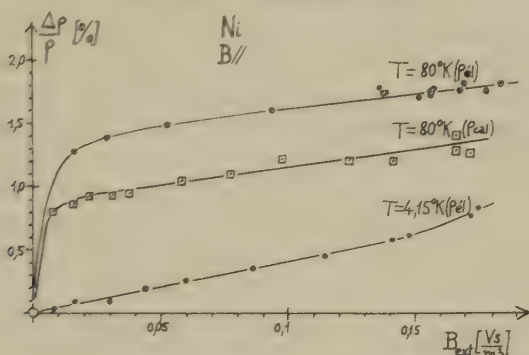


Fig. 1

Champ parallèle aux courants. Variations relatives de ρ_{el} et ρ_{cal}

La figure 1 montre les résultats en champ extérieur longitudinal. Les cercles concernent la résistivité électrique, mesurée à 80° K et à 4,15° K; les carrés, la résistivité calorifique, mesurée à 80° K. Le quotient de la longueur au diamètre étant 34,6, le champ démagnétisant est négligeable.

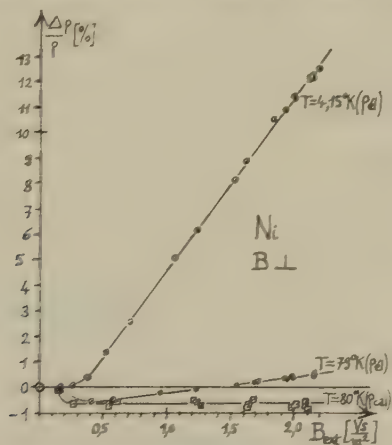


Fig. 2

Champ transversal aux courants. Variations relatives de ρ_{el} et ρ_{cal}

On remarque à 80° K la ressemblance entre la courbe de la résistivité électrique et celle de la résistivité calorifique. Comme pour les résultats de la communication précédente¹⁾, la plus grande part des phénomènes

observés à 80° K en champ longitudinal doit être attribuée à l'effet extraordinaire, ou effet orientation^{2) 3)}; il s'agit d'une variation du libre parcours moyen des électrons de conduction en fonction de l'orientation des moments magnétiques de spin du métal ferromagnétique; cette variation cesse lorsque la saturation technique est atteinte, c'est-à-dire dans un champ de 0,01–0,02 Vs/m². Cet effet est d'ailleurs encore assez mal compris théoriquement^{3–5)}.

A 4,15° K on ne voit par contre sur le graphique de la résistivité électrique aucun effet extraordinaire. C'est que l'effet extraordinaire se trouve

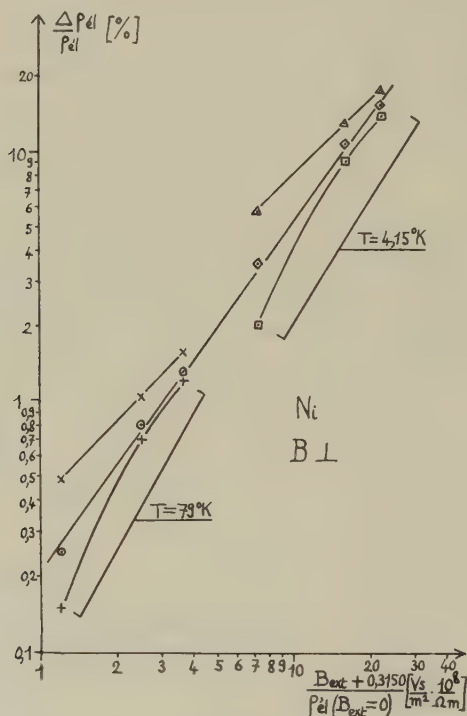


Fig. 3

Diagramme de Kohler en champ transversal, pour ρ_{el}

être compensé par un effet ordinaire de courbure des trajectoires électroniques, dû au champ $\vec{B} = \vec{M}$ qui existe dans chaque domaine de Weiss même en l'absence d'un champ extérieur. Un champ extérieur faible suffit à orienter les moments magnétiques, donc ici le champ $\vec{B} = \vec{M}$, dans une direction, et agit ainsi sur la résistivité. Cet effet a déjà été signalé par SMIT³⁾. Il s'arrête, comme l'effet extraordinaire, lorsque la saturation

technique est atteinte. Il y a, en outre, au-dessus de la saturation, l'effet ordinaire de courbure des trajectoires dans le champ extérieur.

La figure 2 montre les résultats en champ extérieur transversal. Les cercles concernent la résistivité électrique, mesurée à 79°K et à $4,15^{\circ}\text{K}$; les carrés, la résistivité calorifique, mesurée à 80°K . Le champ indiqué est le champ extérieur. On remarque à 80°K que la ressemblance entre la courbe de la résistivité électrique et celle de la résistivité calorifique n'est pas complète: on observe aux champs faibles des effets de grandeur comparable, mais ensuite la courbe de l'effet électrique recoupe l'axe horizontal, tandis que celle de l'effet calorifique reste au-dessous comme si l'effet ordinaire était négligeable dans ce dernier cas.

Avec les valeurs de la résistivité électrique en champ transversal, un diagramme de Kohler peut être tracé pour l'effet ordinaire (figure 3). On utilise seulement les valeurs du champ au-dessus de la saturation; il faut donc extrapoler les courbes de la figure 2 jusqu'à l'abscisse $B = 0$, pour connaître la valeur correspondante de la résistivité électrique. Cela peut être fait de plusieurs manières; sur la figure 3 ont été tracées les courbes correspondant à des manières extrêmes de faire cette extrapolation, et aussi les courbes correspondant à une manière «raisonnable», intermédiaire. Les courbes raisonnables, tracées indépendamment pour les deux températures différentes, se trouvent être dans le prolongement l'une de l'autre, et donnent un seul diagramme de Kohler, rectiligne. Il faut utiliser dans ce diagramme le champ B dans l'échantillon, qui vaut $B_{\text{ext}} + M/2$.

Je remercie le Prof. D. RIVIER pour l'appui qu'il a donné à ces recherches. Je remercie également le F. N. R. S. et le Dr Rinderer pour l'équipement cryogénique mis à disposition.

Bibliographie

- 1) L. BERGER, *Helv. Phys. Acta* 31, 570 (1958).
- 2) SEITZ et TURNBULL, *Solid State Physics* (Acad. Press, 1957), Vol. 5, article par J. P. JAN.
- 3) J. SMIT, Thèse (Leyde, 1956).
- 4) VONSOVSKII et RODIONOV, *Dok. Akad. Nauk SSSR* 75, 653 (1950).
- 5) RODIONOV et SHAVROV, *The Physics of Metals and Metallography* 4, 1 (1957).

Zur longitudinalen magnetischen Widerstandsänderung von Metallen

von B. LÜTHI

(Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik, Zürich, ETH)

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst.

Die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes in Aluminium zwischen 0,4° K und 0,8° K

von J. L. OLSEN

(Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich)

Aus den hier durchgeführten Messungen¹⁻⁴⁾ über die Volumenunterschiede zwischen den normalen und supraleitenden Zustände konnte die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes in Funktion der Temperatur berechnet werden für Pb, Ta, Va, Tl, In, Hg, Nb und La. Für viele Supraleiter mit einer Sprungtemperatur unterhalb 1,5° K scheinen solche Messungen jedoch undurchführbar zu sein, und die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes ($\delta H_c/\delta p$) wird dann am besten direkt gemessen. Solche Messungen liegen nur für Cadmium⁵⁾ und für Aluminium sehr nahe an der Sprungtemperatur T_c vor^{6) 7)}. Um die Druckabhängigkeit der Zustandsdichte an der Fermioberfläche und von den in der BCS-Theorie der Supraleitung vorkommenden Konstanten berechnen zu können, ist aber auch eine Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von $\delta H_c/\delta p$ notwendig. Wir haben deshalb Messungen an Aluminium im Temperaturgebiet der adiabatischen Entmagnetisierung durchgeführt.

Drucke von der Grössenordnung von 1000 Atm wurden durch die Eisbombentechnik von Alekseevsky erzeugt, und durch ihren Einfluss auf das kritische Feld von Cadmium bestimmt. Gemessen wurde zwischen 0,4° K und 0,8° K.

Die Resultate können ungefähr beschrieben werden durch:

$$\delta H_c/\delta p = (7,5 (T/T_c)^2 - 11,5) \times 10^{-9} \text{ Oersted dyn}^{-1} \text{ cm}^2$$

Dies ist bei $T = T_c$ in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von MUENCH⁶⁾ und GRENIER⁷⁾. Aus $\delta H_c/\delta p$ können wir die Volumenabhängigkeit der spezifischen Wärme der Elektronen γ (pro cm³) berechnen, und erhalten

$$g = \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log v} = 130 \pm 60$$

Hier ist v das molare Volumen. Diese Werte von g stehen in starkem Kontrast zum Wert $-1/3$, welcher für ein Sommerfeld'sches Elektronengas zu erwarten ist. Er scheint auch im Widerspruch zum völlig normalen Wert der Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei Zimmertemperatur zu stehen.

Ich bin Herrn Prof. Dr. P. GRASSMANN, Direktor des Institutes für Kalorische Apparate und Kältetechnik für sein freundliches Interesse an diesen Messungen zu grossem Dank verpflichtet. Diese Untersuchungen wurden aus einem Arbeitsbeschaffungs-Forschungskredit des Bundes finanziell unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1) J. L. OLSEN und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* 30, 49 (1957).
- 2) B. LÜTHI und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* 31, 294 (1958).
- 3) J. MÜLLER und H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* 31, 289 (1958).
- 4) H. ROHRER, *Helv. Phys. Acta* 32, 312 (1959).
- 5) N. E. ALEKSEEVSKY und I. P. GAIDUKOV, *J. Exp. Theor. Phys. USSR* 29, 898 (1955).
- 6) N. L. MÜNCH, *Phys. Rev.* 99, 1814 (1955).
- 7) C. GRENIER, Thesis, Paris (1956).

Vergleich der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit dünner Drähte

von J. L. OLSEN und P. WYDER

(Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH, Zürich)

Nach der Theorie des freien Elektrons sind für Metalle die Ausdrücke für die elektrische Leitfähigkeit σ und die thermische Leitfähigkeit κ proportional der freien Weglänge der Elektronen. Nimmt man an, dass für beide Prozesse die gleichen freien Weglängen massgebend sind, so erhält man das Wiedemann-Franz-Gesetz:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \equiv L_0.$$

Dabei ist T die absolute Temperatur, L_0 die Lorentzzahl, k die Boltzmannkonstante und e die Ladung des Elektrons. Bei Zimmertemperatur und

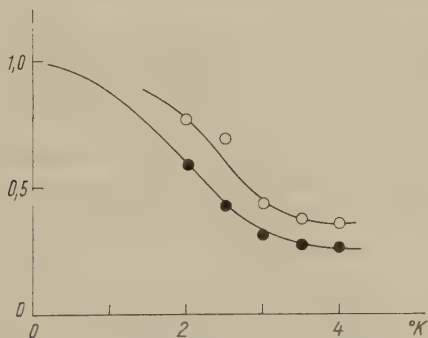


Fig. 1

Temperaturabhängigkeit von $\circ L_{th}/L_{el}$ und $\bullet \kappa/\sigma T L_0$

bei sehr tiefen Temperaturen stimmen die experimentellen Werte für $\kappa/\sigma T$ mit diesem theoretischen Wert L_0 überein. Dazwischen gibt es jedoch ein Temperaturgebiet, in dem $\kappa/\sigma T < L_0$ ist¹⁾. Dies erklärt sich dadurch, dass in diesem Bereich die für die elektrische und die thermische Leitfähigkeit wichtigen effektiven Relaxationszeiten verschieden sind.

Mit verschiedenen Relaxationszeiten müssen auch verschiedene freie Weglängen angenommen werden; so ergibt sich ein modifiziertes Wiedemann-Franz-Gesetz:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L_0 \frac{l_{th}}{l_{el}}.$$

Hier stellen l_{th} und l_{el} die freien Weglängen dar.

Um diese Relation zu prüfen, haben wir durch Messung der Durchmessersabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit die beiden freien Weglängen in sehr reinem Indium bestimmt. In den von uns verwendeten Proben waren bei 0° K die freien Weglängen von der Grössenordnung von 0,8 mm. Figur 1 zeigt l_{th}/l_{el} und $\kappa/\sigma T L_0$. Man erkennt eine approximative Übereinstimmung der beiden Grössen. Der Grad der Übereinstimmung ist, wenigstens teilweise, durch experimentelle Fehler begrenzt.

Wir sind Herrn Prof. Dr. P. GRASSMANN, Direktor des Institutes für Kalorische Apparate und Kältetechnik, für sein freundliches Interesse an diesen Untersuchungen sehr dankbar. Diese Arbeit wurde durch einen Arbeitsbeschaffungs-Forschungskredit des Bundes gefördert.

Literaturverzeichnis

- 1) A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge 1958, S. 290.

Anisotropie der Druckeffekte in Supraleitern

VON H. ROHRER

(Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich)

Messungen der Druckeffekte an polykristallinen Supraleitern haben gezeigt, dass eine Ausdehnung der Untersuchungen auf Einkristalle sehr nützlich wäre^{1) 2)}, da sie detailliertere Aussagen über die Druck- resp. Volumenabhängigkeit verschiedener charakterischer Grössen der Supraleitung erlauben. Zuverlässige Messungen wurden bis jetzt erst an Sn-Einkristallen durchgeführt³⁾, die wir nun auch auf In, Hg und Tl ausgedehnt haben. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Darin bedeutet g die logarithmische Ableitung von γ , der spez. Elektronenwärme pro Volumeneinheit, nach dem Volumen, also $g = \partial \log \gamma / \partial \log v$; h , s und φ sind die entsprechenden Ausdrücke für das kritische Feld bei $T = 0^\circ \text{ K}$, die kritische Temperatur und die BCS-Wechselwirkungskonstante V . Die ungestrichenen Werte sind dabei bezogen auf eine Volumenänderung herrührend von einem einseitigen Druck τ , die gestrichenen auf einseitige Deformation, und zwar in den ersten beiden Kolon-

nen jeweils für Druck- resp. Deformation parallel und senkrecht zur Symmetrieachse. In den mit \sim bezeichneten Spalten sind geeignete Mittelwerte über alle Richtungen angegeben, im ungestrichenen Fall entsprechen sie hydrostatischem Druck, im gestrichenen einer isotropen Deformation. σ bedeutet die durch die phenomenologische Relation $H_0 = T_0^2$ geordnete Proportionalitätskonstante zwischen h und τ .

Eine eingehende Diskussion folgt demnächst in einer ausführlichen Veröffentlichung. Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch den Arbeitsbeschaffungs-Kredit des Bundes.

Tabelle 1

$-\partial H_0/\partial T$	In			Sn			Hg			Tl		
			\sim			\sim			\sim			\sim
10^{-4} gauss $T=0^\circ K$	3.4	0.1	1.2	3.2	0.2	1.5	0.9	3.4	2.6	0	0	0
$\text{dyn}^{-1} \text{cm}^2 T = T_0$	6.2	1.5	2.2	6.5	0.3	2.4	3.9	2.5	1.9	-0	-0	-1.8
g	0.1	0	0	2.1	0.1	0.8	22.2	14.0	9.0			3.3
h	20	0.5	5.4	18.3	1.0	6.6	9.8	2.0	8.3			0
τ	20	0.5	5.4	19	1.0	6.9	21.2	1.0	3.0			1.6
φ			2.0			2.0			7.6			2.9
g'	0.1	0	0	2.8	1.2	1.7	9.7	11.0	10.2			
h'	5.3	5.0	5.1	12.3	5.0	6.7	8.9	8.5	8.6			
τ'	5.3	5.0	5.1	13.2	5.6	7.5	4.1	3.9	3.3			
φ'			2.0			2.0			8.0			
σ			1.0			1.06						
α 10^{-10} erg	0.64	0.64	0.82	0.54	0.61	0.63	0.3	1.4	1.03			
ρ 10^{-4} g/cm	8.48	2.25	2.72	14.2	9.9	11.4	5.5	7.27	6.75			

Literaturverzeichnis

1. OLSEN und ROSSER, Helv. Phys. Acta 30, 49 (1957).
 2. LUTTI und ROSSER, Helv. Phys. Acta 31, 294 (1958).
 3. GRENIER, Diss. Univ. Paris.

Eindringtieftmessung an supraleitenden Zinnfilmen

VON R. JAGGI und R. SOMMERHALDER

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Die Eindringtiefe supraleitender Zinnfilme, deren Dicke von 450 Å bis 1900 Å variiert, wurde nach einer früher beschriebenen Methode¹⁾ zwischen $T = 1,35^\circ K$ und der kritischen Temperatur T_c bestimmt.

Die Filme wurden im Vakuum auf mit flüssigem Stickstoff gekühlte Träger aufgedampft und anschliessend bei Zimmertemperatur getempert.

Ihr Widerstandsverhalten stimmt mit dem von BUCKEL und HILSCH²⁾ sowie NIEBUHR³⁾ beschriebenen überein. Die kritische Temperatur der Filme lag stets etwa $1/10^\circ\text{K}$ höher als bei kompaktem Zinn, die Breite der Phasenumwandlung betrug etwa $1/100^\circ\text{K}$.

Die Temperaturabhängigkeit der nach der Londonschen Theorie berechneten Eindringtiefe zeigt Abweichungen vom Gesetz

$$\lambda(T) = \lambda(0) [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2},$$

die vereinbar sind mit der von LEWIS⁴⁾ durchgeführten Anpassung des Gorter-Casimir-Modells an einen exponentiellen Verlauf der spezifischen Wärme oder mit der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe nach BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER⁵⁾. Unsere Messungen stimmen gut überein mit den Resultaten, die kürzlich von SCHAWLOW und DEVLIN⁶⁾ an massivem Zinn gefunden wurden.

Die auf $T = 0$ extrapolierten absoluten Werte der Londonschen Eindringtiefe sind abhängig von der Schichtdicke und wachsen von $\lambda(0) = 700 \text{ \AA}$ für die dicksten Filme auf $\lambda(0) = 1000 \text{ \AA}$ für die dünnsten Filme an. Diese Resultate sind verträglich mit den Voraussagen der nicht-lokalen Theorie von PIPPARD⁷⁾ bzw. BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER⁵⁾, wenn man die Unsicherheit berücksichtigt, die heute mit der Bestimmung der Kohärenzlänge noch verbunden ist.

Eine ausführliche Publikation folgt demnächst.

Literaturverzeichnis

- 1) A. L. SCHAWLOW, Phys. Rev. 109, 1856 (1958); R. JAGGI und R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta 31, 292 (1958).
- 2) W. BUCKEL und R. HILSCH, Z. Physik 131, 420 (1952).
- 3) J. NIEBUHR, Z. Physik 132, 468 (1952).
- 4) H. W. LEWIS, Phys. Rev. 102, 1508 (1956).
- 5) J. BARDEEN, L. N. COOPER und J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957); J. BARDEEN, Physica 24, Suppl., 27 (1958).
- 6) A. L. SCHAWLOW und G. E. DEVLIN, Phys. Rev. 113, 120 (1959).
- 7) A. B. PIPPARD, Proc. Roy. Soc. A 216, 547 (1953); siehe auch M. PETER, Phys. Rev. 109, 1857 (1958).

Zerstörung der Supraleitung in einem Hohlzylinder durch kreisförmige Strombelastung

von F. v. BALLMOOS

(Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH, Zürich)

Im Laufe von Messungen an supraleitenden Spulen schien es wünschenswert, den Widerstandsverlauf beim Übergang Supraleitung-Normalleitung und umgekehrt zu berechnen. Als einfache Näherung einer einlagigen Spule kann der Hohlzylinder, in dem kreisförmige Ströme

fließen, betrachtet werden. Zur Berechnung des Widerstandsverlaufs des Hohlzylinders muss die Stromverteilung in der Zylinderwand bekannt sein für alle Ströme, die ein grösseres als das kritische Feld erzeugen. Berechnungen und Messungen dieser Art wurden bis dahin noch nicht ausgeführt. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass Gebiete, in denen $H > H_c$ ist, sich im Normalzustand befinden. Der Zwischenzustand existiert nur dort, wo das Magnetfeld H gerade die kritische Grösse H_c besitzt.

Solange die Kreisströme ein Feld erzeugen, das kleiner als H_c ist, befindet sich der ganze Hohlzylinder im supraleitenden Zustand. Es lässt sich leicht zeigen, dass für überkritische Strombelastung als einzig mögliche Lösung der Feldverlauf an der Aussenfläche einen Sprung von $H = 0$ auf $H = H_c$ aufweisen muss, um dann linear über die Wand auf

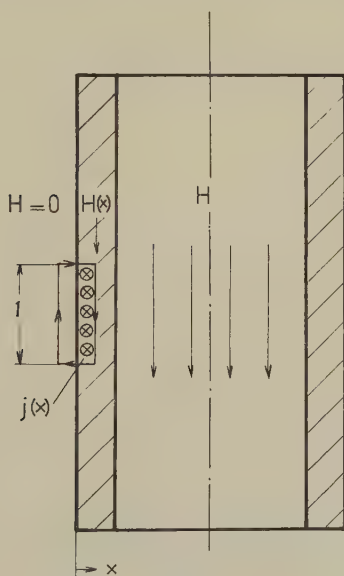


Fig. 1

den Wert H des Zylinderinnern anzusteigen. Das bedeutet, dass nur an der Aussenfläche ein Zwischenzustandsgebiet vorhanden ist und alles andere Material der Zylinderwand normalleitend sein muss. Durch die dünne Schicht der Aussenfläche fliesst pro Längeneinheit dann gerade der Strom $\int_z j dx = H_c$. Figur 1.

Wenn also das Feld im Innern des Hohlzylinders überkritisch wird, klappt sämtliches supraleitende Material in den Normalzustand zurück; nur an der Zylinderaussenfläche befindet sich ein dünnes Zwischen-

zustandsgebiet, in dem das Magnetfeld den kritischen Wert H_c besitzt. Figur 2a zeigt den Verlauf des Magnetfeldes für unter- und überkritischen Strom. In Figur 2b ist zum Vergleich die Grösse des Magnetfeldes für einen Zylinder aufgetragen, der von axialem Strom durchflossen ist. Unterhalb des kritischen Stromes ist der ganze Zylinder supraleitend, die Feldstärke im Material ist gleich Null. Der Zylinder befindet sich vollständig im Zwischenzustand¹⁾, wenn an seiner Oberfläche das Magnetfeld die Grösse H_c besitzt. Bei weiterem Erhöhen des Stromes zieht sich der Zwischenzustandskern (das Magnetfeld beträgt darin überall H_c) zusammen, während sich aussenherum ein Zylinder aus normalleitendem

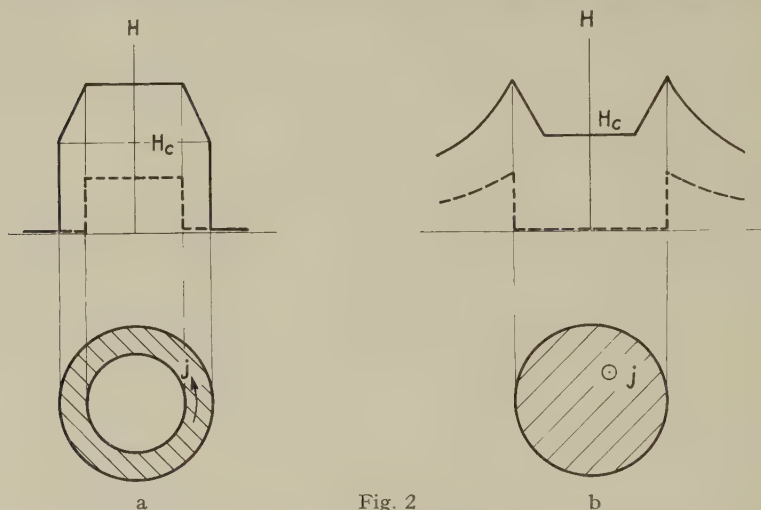


Fig. 2

Verlauf des Magnetfeldes über den Querschnitt a) eines Hohlzylinders, in dem kreisförmige Ströme fließen b) eines Zylinders, der durch axiale Ströme belastet wird, für unterkritischen ----- und überkritischen ——— Strom.

Material bildet. Der Zwischenzustandskern verschwindet erst bei sehr grossen Strömen. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass bei der Zerstörung der Supraleitung eines Hohlzylinders, der von kreisförmigen Strömen durchflossen ist, ganz anders geartete Verhältnisse vorliegen als bei den bisher untersuchten Anordnungen.

Es lässt sich zeigen, dass der Widerstandsverlauf beim Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand und umgekehrt eines Hohlzylinders nach OLSEN²⁾ das Gesetz

$$\frac{R}{R_n} = 1 - \frac{H_c}{H}$$

befolgt.

Zur experimentellen Bestätigung dieses Resultates haben wir eine Spule aus Indiumflachband hergestellt. Eine Spule hat den Vorteil, dass

sie eine einfache Messanordnung zulässt. Auf der anderen Seite kann aber das Messergebnis durch den notwendigen Abstand von Windung zu Windung und ebenso durch die scharfen Kanten des Bandes verfälscht werden.

Die Figur 3 zeigt zum Vergleich die berechnete und die gemessene Übergangskurve.

Die verhältnismässig gute Übereinstimmung der Messungen mit den theoretischen Werten zeigt, dass sich eine einlagige Flachspule im eigenen

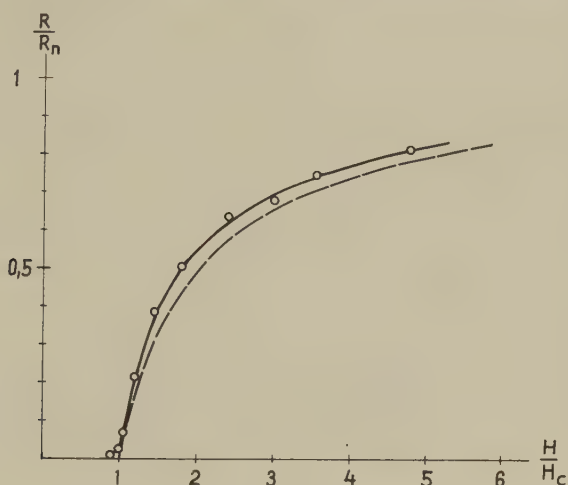


Fig. 3

Vergleich der berechneten und der gemessenen Widerstandsübergangskurve,
 — — — theoretischer Verlauf, —○—○— gemessener Verlauf.

Magnetfeld fast gleich verhält wie ein Hohlzylinder, in dem kreisförmige Ströme fließen.

Herrn Prof. Dr. P. GRASSMANN, dem Vorsteher des Institutes, sei für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, der beste Dank ausgesprochen. Besonders danken möchte ich Herrn PD Dr. J. L. OLSEN, der durch Vorschläge und in Diskussionen Wesentliches zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Die Untersuchungen wurden durch den Arbeitsbeschaffungsfond des Bundes finanziert.

Literatur

- ¹⁾ LONDON, Une Conception nouvelle de la Supraconductibilité, Paris, Herrmann & Cie (1937).
- ²⁾ OLSEN, persönliche Mitteilung.

Supraleitung in Legierungen des Molybdäns mit Titan und Vanadium

von E. BUCHER, G. BUSCH und J. MÜLLER
(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Im Zusammenhang mit einer Arbeit über die Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums mit Übergangselementen^{1) 2)} schien es von Interesse, Legierungen des Titans mit Metallen der ersten Übergangsperiode (Cr bis Ni) zu untersuchen. Leider sind die Löslichkeitsverhältnisse in den binären Systemen des Titans mit diesen Metallen (Cr bis Ni) zufolge vieler intermediärer Phasen ungünstig. Hingegen bildet das System Titan-Molybdän einen ausgedehnten Bereich von Mischkristallen mit kubisch-raumzentrierter Struktur³⁾. Mindestens für kleine Molybdän-Konzentrationen weisen auch Vanadium-Molybdän-Legierungen⁴⁾ dieselbe homogene Phase auf.

Nachdem beispielsweise in Vanadium und seinen Mischkristallen Reinheit und Spannungszustand die kritischen Temperaturen stark beein-

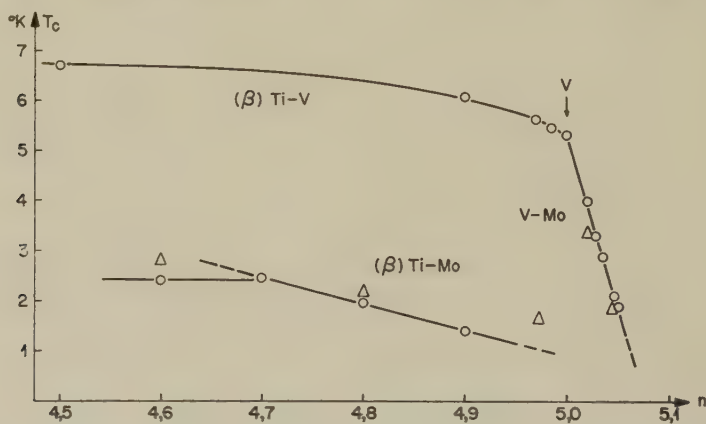


Fig. 1

Kritische Temperaturen der kubisch-raumzentrierten Ti-V, V-Mo und Ti-Mo-Legierungen in Funktion der mittleren Elektronenzahl
 \triangle abgeschreckt \circ getempert

flussen, wurde besonderer Wert auf eine sorgfältige Wärmebehandlung der Proben gelegt. Die Titan- und Vanadium-Legierungen mit Molybdän wurden in gekühlter Kupfer-Anode unter reduzierter Argon-Atmosphäre im Lichtbogen erschmolzen. Die Entgasung und das Tempern in der Nähe des Schmelzpunktes erfolgten jeweils während mehrerer Tage bei ca. 10^{-7} mm Hg. Die Aufheizung durch Elektronenbombardement in einer vollständig aus Pyrex bestehenden Apparatur erwies sich hierfür

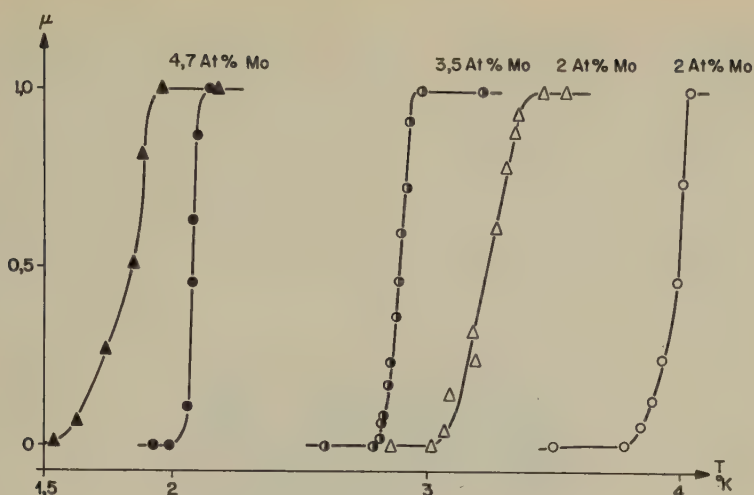


Fig. 2

Magnetische Umwandlungskurven von V-Mo-Legierungen
 \triangle abgeschreckt \circ getempert

als besonders geeignet. Die freihängende zylindrische Probe als Anode war dabei von der emittierenden Kathode aus thoriiertem Wolframdraht symmetrisch umgeben. Durch Temperatur-Ätzung waren nach dieser Behandlung meistens grössere Einkristalle erkennbar.

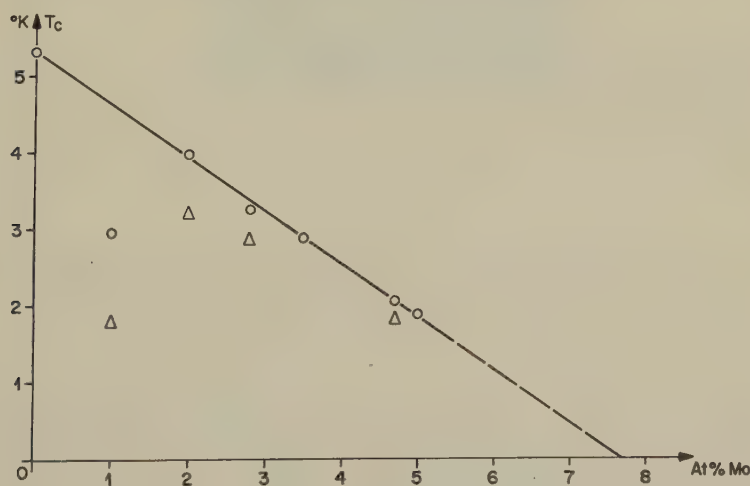


Fig. 3

Kritische Temperatur von V-Mo-Legierungen
 \triangle abgeschreckt \circ getempert

Die Messung der kritischen Temperatur erfolgte durchwegs magnetisch. In Fig. 1 ist deren Verlauf innerhalb der kubisch-raumzentrierten Phase der drei Titan, Vanadium und Molybdän enthaltenden binären Systeme in Funktion der mittleren Elektronenzahl dargestellt. Das Verschwinden der Supraleitung in Vanadium-Legierungen mit ca. 8 A% Molybdän deckt sich mit dem Verhalten der V-Cr-Mischkristalle²⁾.

Bei den getemperten und langsam abgekühlten Ti-Mo-Legierungen ergibt sich aus den kritischen Temperaturen in Übereinstimmung mit metallographischer Prüfung die Phasengrenze bei 70 A% Ti. Für grössere Molybdän-Konzentrationen verläuft T_c linear, die Extrapolation zu $T_c = 0$ ergibt $n = 5,15$ Elektronen pro Atom.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigten die Vanadium-Legierungen mit geringem Mo-Gehalt. Währenddem sich für die Proben mit mehr als etwa 2 A% Mo nach der Wärmebehandlung eine streng lineare Abnahme der kritischen Temperatur mit der Konzentration ergab (Fig. 2 und 3), liegen die Werte für kleinere Konzentrationen beträchtlich tiefer und sind schlecht reproduzierbar. Eine ähnliche Erscheinung wurde beispielsweise bei Vanadium-Nickel festgestellt. Nach den Resultaten an Mischkristallen mit Cr, Mn, Fe, Co, die nach dem Verfahren der Jodid-Dissoziation²⁾ gewonnen wurden, ist jedoch an der grundsätzlich linearen Abhängigkeit nicht zu zweifeln. Ein Zusammenhang des Effektes mit einem Einfluss der freien Weglänge der Elektronen dürfte aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen sein.

Literaturverzeichnis

- 1) G. BUSCH und J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* 31, 291 (1958).
- 2) J. MÜLLER, *Helv. Phys. Acta* 32, 141 (1959).
- 3) M. HANSEN, E. L. KAMEN, H. D. KESSLER and D. J. McPHERSON, *Trans. AIME*, 191, 881-888 (1951).
- 4) W. ROSTOKER und A. YAMAMOTO, *Trans. Amer. Soc. Metals* 46, 1136 (1954).

Das Londonmodell Stromdurchflossener Supraleiter und seine Verifikation mittels der Pulvermethode

VON L. RINDERER und F. HAENSSLER

(Laboratoire de Physique, Université de Lausanne)

Bei Zerstörung der Supraleitung in einem zylinderförmigen Draht mittels eines überkritischen Stromes $I \geq I_c$ stellt sich ein sogenannter Zwischenzustand ein, bei dem normal und supraleitende Bereiche gemischt vorkommen. Nach der Londontheorie¹⁾ befindet sich beim kritischen Strom der ganze Zylinder im Zwischenzustand, während sich bei überkritischem Strom der Zwischenzustand auf einen Kern beschränkt, der

von einer normalleitenden Hülle umgeben ist. Eigene Messungen²⁾ haben die Existenz dieses Kernes bestätigt sowie seinen Durchmesser in Abhängigkeit vom überkritischen Strom bestimmt. Die Verteilung der supraleitenden Bereiche im Kern muss so sein, dass das Eigenstromfeld überall gleich dem kritischen Feld ist. MAKEI³⁾ hat experimentell eine ähnliche Stromverteilung gefunden. Eine mögliche Anordnung ist die von supraleitenden Doppelkegeln⁴⁾. Auf Grund der Messungen verschiedener Autoren^{2) 5) 6) 7)} über den Widerstandsverlauf beim Eigenstromübergang hat man seit langem das Londonmodell für richtig gehalten, wenn es auch keine Aussagen macht über die Anordnung der



Fig. 1

Zwischenzustandsstruktur eines stromdurchflossenen Indiumzylinders von 6,9 mm Durchmesser bei 3,2° K (Strukturgröße ca. 0,7 mm).

Bereiche im Zwischenzustandskern. 1956 schlug GORTER ein sogenanntes dynamisches Modell^{8) 9)} des Zwischenzustandes vor, bei dem sich abwechselnd normal- und supraleitende Bereiche von der Zylinderoberfläche ablösen, und sich radial zur Achse hin bewegen. Mit diesem Modell erhält man ähnliche Eigenstromübergänge wie nach der Londontheorie. SHALNIKOW¹⁰⁾ unternahm den Versuch, mittels einer Bismuthprobe an der Oberfläche eines im Zwischenzustand befindlichen Zylinders eine periodische Änderung des Oberflächenfeldes festzustellen, wie man sie nach dem Gorter Modell erwarten würde. Jedoch mit negativem Ergebnis. Versuche von SHALNIKOW¹⁰⁾, eine Querstruktur der Zwischenzustandsbereiche mittels magnetischem Nickelpulver direkt sichtbar zu machen,

waren teilweise erfolgreich. Allerdings wurde der Einwand gemacht, dass magnetisches Pulver immer die Tendenz hat die magnetischen Kraftlinien durch Kettenbildung anzuzeigen. Und diese sind ja auch beim Gorter Modell quer zur Zylinderachse gerichtet. Bei der Schawlow'schen Pulvermethode jedoch¹¹⁾ wird Pulver aus supraleitendem Material auf die Zwischenzustandsoberfläche gestreut, wobei das diamagnetische Pulver auf die supraleitenden Bereiche der Oberfläche gedrängt wird und so die Struktur sichtbar macht.

Bei unserem Experiment wurde nun durch einen Zylinder aus spektroskopisch reinem Indium von 6,9 mm Durchmesser bei 3,2° K der kritische Strom von 41,5 Ampère geschickt. Durch anlegen eines kleinen Querfeldes von 5 Gauss wurde der Zwischenzustandskern etwas seitlich verschoben²⁾, und Niobiumpulver gestreut. Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, sind im Zwischenzustandskern die normalsupraleitenden Bereiche entsprechend dem London-Modell quer zur Achse und quer zur Stromrichtung orientiert. Die Annahme von London, dass sich die Trennflächen zwischen normal- und supraleitenden Bereichen senkrecht zum elektrischen Feldvektor stellen, scheint entgegen den Annahmen beim dynamischen Zwischenzustandsmodell experimentell erwiesen zu sein.

Literatur

- ¹⁾ LONDON, F., *Superfluids I*, Wiley, New York (1950).
- ²⁾ L. RINDERER, *Helv. Phys. Acta* 29, 339 (1956).
- ³⁾ B. V. MAKEI, *J. Exp. Theor. Phys. USSR* 34, 312 (1958).
- ⁴⁾ S. SHOENBERG, *Superconductivity*, Cambridge Univ. Press (1952).
- ⁵⁾ N. E. ALEXEEVSKY, *J. Exp. Theor. Phys. USSR* 8, 342 (1938).
- ⁶⁾ R. B. SCOTT, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 47, 581 (1948).
- ⁷⁾ H. MEISSNER, *Phys. Rev.* 109, 1479 (1958).
- ⁸⁾ C. J. GORTER, *Phys.* 23, 45 (1957).
- ⁹⁾ C. J. GORTER und M. L. POTTERS, *Physica* 24, 169 (1958).
- ¹⁰⁾ A. I. SHALNIKOW, *J. Exp. Theor. Phys. USSR* 33, 1071 (1957).
- ¹¹⁾ A. L. SCHAWLOW, *Phys. Rev.* 101, 573 (1956).

Transfert de chaleur dans l'hélium superfluide

par F. HAENSSLER et L. RINDERER

(Laboratoire de Physique, Université de Lausanne)

Le problème du transfert de chaleur dans l'hélium liquide est du plus haut intérêt tant pour l'expérimentateur en physique des très basses températures que pour le théoricien. Il est en effet important de connaître par quel mécanisme l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans certains échantillons de mesure est évacuée par le bain réfrigérant, afin

de déterminer l'écart éventuel entre la température de l'échantillon et celle du bain d'hélium liquide; d'autre part, l'étude de ce phénomène permettra d'avoir une meilleure compréhension de la nature de l'hélium superfluide.

Dans l'hélium liquide I ($T > 2,19^\circ \text{K}$), les mesures de GRASSMANN et KARAGOUNIS¹⁾ ont montré que ce mécanisme n'est pas essentiellement différent de ce qui se passe dans les autres liquides. On a en effet, pour des différences ΔT de température entre l'échantillon et le bain devenant de plus en plus grandes: convection libre, apparition de bulles à la surface de l'échantillon, formation d'un film gazeux dont se détachent des bulles.

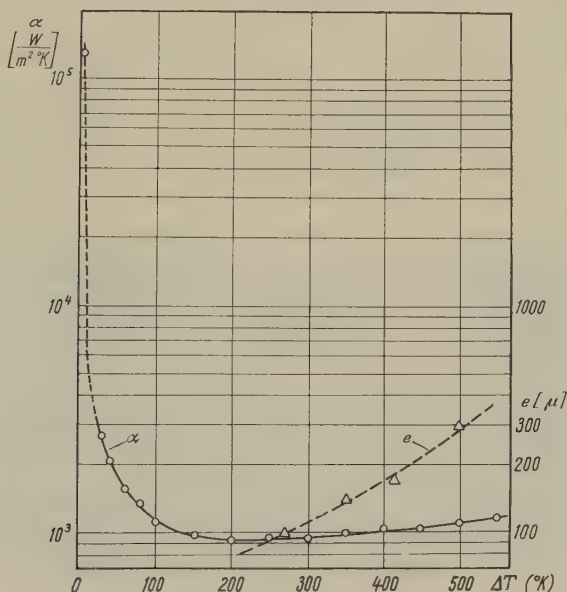


Fig. 1

Coefficient de transfert calorifique α pour un fil de Platine ($\varnothing = 15 \mu$, $l = 30 \text{ mm}$) et épaisseur du film gazeux e (en microns) en fonction de la différence de température ΔT . Température du bain: $1,4^\circ \text{K}$.

Dans l'hélium liquide II (superfluide, $T < 2,19^\circ \text{K}$), les mesures de KAPITZA²⁾, ANDRONIKASHVILI³⁾ et d'autres, ont mis en évidence une petite différence de température entre un échantillon métallique chauffé et le bain d'hélium superfluide, et ont permis d'établir que pour ces petites différences de température ($\Delta T < 10^{-2}^\circ \text{K}$) la chute de température a lieu dans une couche liquide de moins de 10^{-3} cm d'épaisseur située à la surface de l'échantillon. Certains auteurs (GORTER, TACONIS et BEENAKKER⁴⁾) expliquent ce mécanisme par un courant d'échange

d'hélium I et II à la surface de l'échantillon, d'autres (KRONIG et THEL-LUNG^{5) 6)}, KHALATNIKOV⁷⁾) par un mécanisme de radiation.

Nos observations ont montré que pour des différences de température élevées (jusqu'à 550°C) on se trouve en présence d'un phénomène tout à fait nouveau: un film gazeux se forme à la surface de l'échantillon et l'isole du bain d'hélium superfluide sans toutefois qu'il n'y ait la moindre ébullition. Un appareillage a été construit afin de mesurer le coefficient de transfert calorifique d'un fil de platine de 15μ de diamètre plongé dans l'hélium superfluide à $1,4^{\circ}\text{K}$ et de mesurer simultanément par voie photographique l'épaisseur du film gazeux. La température du fil a été mesurée d'après sa résistance étalonée préalablement. Ces mesures ont permis de constater que:

1^o La densité de courant de chaleur maximum pouvant être transporté par l'hélium superfluide à $1,4^{\circ}\text{K}$ est de l'ordre de grandeur de 10^5 w/m^2 (elle dépend de la hauteur du liquide au-dessus de l'échantillon).

2^o Sitôt que cette valeur maximum est atteinte, le fil s'entoure d'un film gazeux et cesse d'être en contact direct avec le superfluide.

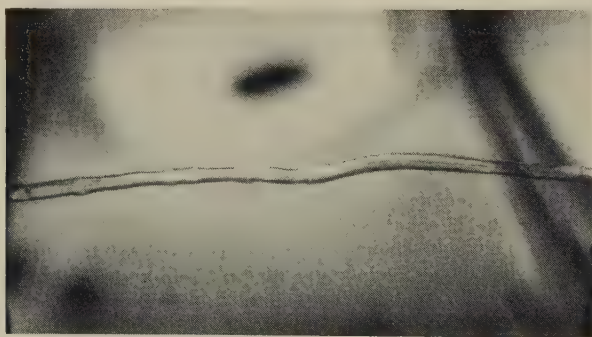


Fig. 2

Aspect du film gazeux entourant le fil pour $\Delta T = 500^{\circ}\text{K}$.
Température du bain: $1,4^{\circ}\text{K}$.

3^o Si l'on suppose qu'au moment où le film gazeux se forme la température du fil est de $2,19^{\circ}\text{K}$, on peut calculer une valeur minimum du coefficient de transfert calorifique α dans l'hélium superfluide; une fois le film gazeux formé, la valeur de α tombe au centième environ de cette valeur minimum (fig. 1).

4^o L'épaisseur du film e croît avec la différence ΔT entre la température du fil et celle du bain d'hélium (fig. 1). Dans le cas de la figure 2, cette différence vaut 500° et le rayon du cylindre gazeux entourant le fil vaut $0,3\text{ mm}$. On a ainsi un gradient de température de $1,5 \cdot 10^6$ degré/m,

et il semble que ce soit une des plus grandes valeurs de gradient de température qu'il soit possible d'atteindre de manière stationnaire en laboratoire.

Bibliographie

- ¹⁾ P. GRASSMANN et A. KARAGOUNIS: Proc. 5th intern. conf. Low Temp. Phys. and Chem. Madison 1958, p. 41.
- ²⁾ P. L. KAPITZA: J. Phys. USSR 5, 59 (1941).
- ³⁾ E. L. ANDRONIKASHVILI et G. G. MIRSKAIA: J. Expl. Theor. Phys. 29, 490 (1955) JETP 2, 406 (1956).
- ⁴⁾ GORTER, TACONIS, and BEENAKKER, Physica 17, 841 (1951).
- ⁵⁾ R. KRONIG et A. THELLUNG, Physica 16, 678 (1950).
- ⁶⁾ KRONIG, THELLUNG et WOLDINGH, Physica 18, 21 (1952).
- ⁷⁾ I. M. KHALATNIKOV: J. Expl. Theor. Phys. 22, 687 (1952).

Ein Strukturschema der Elektronenhülle

von A. FISCH (Aarau)

Unter der Bezeichnung Struktur-Schema wird eine symbolische Darstellung vorgeschlagen, welche in kürzester Form den Aufbau der Elektronenhülle eines Atoms erkennen lässt. Aus den bekannten Buchstaben zur Bezeichnung der Elektronenschalen und ihrer Untergruppen, wobei fehlende Gruppen durch einen Strich markiert sind, setzt sich das Strukturschema zusammen. In angebrochenen Gruppen wird die Zahl der vorhandenen Elektronen angegeben. Die Tabelle gibt die Strukturschemata für das ganze periodische System.

Strukturschema

1H(1)	36Kr(KLMsp)	71Lu(KLMNspd1-s)
2He(K)	37Rb(KLMsp--1)	72Hf(KLMNspd2-s)
3Li(K1)	38Sr(KLMsp--s)	73Ta(KLMNspd3-s)
4Be(Ks)	39Y(KLMsp1-s)	74W(KLMNspd4-s)
5B(Ks1)	40Zr(KLMsp2-s)	75Re(KLMNspd5-s)
6C(Ks2)	41Nb(KLMsp4-1)	76Os(KLMNspd6-s)
7N(Ks3)	42Mo(KLMsp5-1)	77Ir(KLMNspd7-s)
8O(Ks4)	43Tc(KLMsp5-s)	78Pt(KLMNspd9-1)
9F(Ks5)	44Ru(KLMsp7-1)	79Au(KLMNspd-1)
10Ne(KL)	45Rh(KLMsp8-1)	80Hg(KLMNspd-s)
11Na(KL1)	46Pd(KLMspd)	81Tl(KLMNspd-s1)
12Mg(KLs)	47Ag(KLMspd-1)	82Pb(KLMNspd-s2)
13Al(KLs1)	48Cd(KLMspd-s)	83Bi(KLMNspd-s3)
14Si(KLs2)	49In(KLMspd-s1)	84Po(KLMNspd-s4)
15P(KLs3)	50Sn(KLMspd-s2)	85At(KLMNspd-s5)
16S(KLs4)	51Sb(KLMspd-s3)	86Rn(KLMNspd-sp)
17Cl(KLs5)	52Te(KLMspd-s4)	87Fr(KLMNspd-sp-1)
18A(KLsp)	53J(KLMspd-s5)	88Ra(KLMNspd-sp-s)

19K(KLsp-1)	54Xe(KLMspd-sp)	89Ac(KLMNspd-sp1s)
20Ca(KLsp-s)	55Cs(KLMspd-sp--1)	90Th(KLMNspd-sp2s)
21Sc(KLsp1s)	56Ba(KLMspd-sp--s)	91Pa(KLMNspd2sp1s)
22Ti(KLsp2s)	57La(KLMspd-sp1-s)	92U(KLMNspd3sp1s)
23V(KLsp3s)	58Ce(KLMspd1spd1-s)	93Np(KLMNspd4sp1s)
24Cr(KLsp51)	59Pr(KLMspd2sp1-s)	94Pu(KLMNspd5sp1s)
25Mn(KLsp5s)	60Nd(KLMspd4sp--s)	95Am(KLMNspd7sp-s)
26Fe(KLsp6s)	61Pm(KLMspd5sp--s)	96Cm(KLMNspd7sp1s)
27Co(KLsp7s)	62Sm(KLMspd6sp--s)	97Bk(KLMNspd8sp1s)
28Ni(KLsp8s)	63Eu(KLMspd7sp--s)	98Cf(KLMNspd9sp1s)
29Cu(KLM1)	64Gd(KLMspd7sp1-s)	99E(KLMNspd11sp-s)
30Zn(KLMs)	65Tb(KLMspd8sp1-s)	100Fm(KLMNspd12sp-s)
31Ga(KLMs1)	66Dy(KLMspd9sp1-s)	101Mv
32Ge(KLMs2)	67Ho(KLMspd10sp1-s)	102Nb
33As(KLMs3)	68Er(KLMspd11sp1-s)	103(KLMNspdfsp-s)
34Se(KLMs4)	69Tm(KLMspd13sp--s)	
35Br(KLMs5)	70Yb(KLMNsp- -s)	

Ein Demonstrationsexperiment zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit

VON HENNING V. PHILIPSBORN und HANS STAUB
(Physik-Institut der Universität Zürich)

Durch die neuere Entwicklung der Elektronik wurde ein einfaches Demonstrationsexperiment zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit möglich. Die Genauigkeit ist einige Prozent bei Projektion in der Vorlesung, einige Promille bei Auswertung im Laboratorium.

Als Lichtquelle dient die Kathodenstrahlröhre (flying spot tube) RCA 5ZP16. Die Abklingzeit ihres Phosphors ist 30 μsec . Ein 500 kHz 14-Watt-Sender erzeugt mit Ferroxcubekernen ein Ablenkfeld von 13 Gauss. Mit diesem erhält man auf dem Leuchtschirm einen Strich von 45 mm Länge bei 1 mm Breite. Ein Quarzkondensor bildet ihn in gleicher Grösse auf eine Lochblende von 1 mm Durchmesser ab. Es ergeben sich Lichtblitze der Form eines schiefwinkeligen Dreieckes, wenn man die Intensität gegen die Zeit aufträgt, das heisst Lichtblitze von 14 μsec Anstiegszeit und einer Abklingzeit, welche durch die des Phosphors bestimmt wird.

Ein halbdurchlässiger Spiegel teilt den Lichtstrahl. Der kleinere Teil wird direkt auf einen Elektronenvervielfacher RCA 931A geworfen. Der grössere Teil wird durch eine Linse gebündelt, fällt auf einen 10 bis 45 m entfernten Planspiegel, läuft denselben Weg zurück und gelangt dann gleichfalls in den Elektronenvervielfacher. Dieser wurde mit 1250 Volt betrieben. Seine grosse Ausgangsimpedanz wird von einem Doppel-

kathodenfolger der Koaxialkabelimpedanz angepasst. Die Signale werden auf dem schnellen Oszillographen Tektronix 541 betrachtet. Die Signalamplitude von 2 Volt war begrenzt durch Sättigung im Elektronenvervielfacher, die Signalanstiegszeit durch die Anstiegszeiten der Elektronik auf 25 μsec erhöht.

Obwohl das Intensitätsmaximum der Lichtquelle bei 3700 Å liegt, können überall Glaslinsen verwendet werden. Lässt man den grösseren Teil des Lichtes den längeren Weg durchlaufen, so erhält man wegen der stärkeren Absorption auf diesem im Elektronenvervielfacher etwa gleiche Intensitäten. Die Spiegel und Linsen sind mit Hilfe einer starken Lampe rasch und leicht justiert.

In der Vorlesung projiziert man die Signale vom Oszillographenschirm. Es genügt ein Lichtweg von 2mal 10 m. Der Abstand repetierter Signale entspricht der doppelten Ablenkfrequenz oder 1 μsec und dient als Zeitskala. Der Abstand des direkten zum reflektierten Signal entspricht der Laufzeit. Aus dem Verhältnis der beiden Abstände und dem Lichtweg errechnet sich die Lichtgeschwindigkeit. Die Genauigkeit ist hier durch die Linearität des Sweeps des Oszillographen auf etwa 3% beschränkt.

Für die genauere Auswertung erhöhten wir den Lichtweg auf 2mal 46 m und photographierten nur das erste Signalkaar, abwechselnd mit Sinussignalen eines Eichsenders zur Kalibrierung der Zeitskala. Wenn man als Eichfrequenz ein ganzzahliges Vielfaches der Lauffrequenz wählt, so muss nur der kleine Unterschied interpoliert werden, welcher sich zwischen beiden wegen der begrenzten visuellen Einstellgenauigkeit auf dem Oszillographenschirm ergibt. Im Komparator kann man auf dem Photonegativ diesen Unterschied genauer bestimmen. Es werden im Komparator die Abstände der Strichmittelpunkte im Anfang der steilen Flanke der Signale gemessen. Wenn die beiden Signale nicht genau gleich gross sind, muss die Ausmessung in einander entsprechenden Höhen geschehen. Die Abstände der Eichsignale werden auf der gleichen Höhe gemessen, um vertikale Inhomogenitäten des Oszillographenablenkfeldes zu eliminieren.

Die Strichbreite des Signals betrug etwa 1 mm auf dem Oszillographenschirm. Bei einer Ablenkgeschwindigkeit von 40 μsec pro cm kommt dies etwa 4 μsec gleich. Wenn man ferner die Triggerstabilität des Oszillographen berücksichtigt, ergibt sich ein Fehler von etwa 1 μsec . Bei einer über die Auswertungen von 4 Negativen kamen wir zu dem wahrscheinlichen Fehler von 2 Promille und dem Ergebnis $c = (2,994 \pm 0,006) 10^{10}$ cm pro sec.

Ein «Sampling Oszillograph» für $4 \cdot 10^{-10}$ sec Zeitauflösung

von H. P. SCHLAEPI und Dr. H. P. LOUIS
(IBM Forschungslaboratorium, Adliswil-Zürich)

Sampling Oszillographen tasten die abzubildende Signalwellenform punktweise ab und arbeiten demnach analog einem Stroboskop. Mit Hilfe eines elektronischen Schalters und eines Amplitudenspeichers wird die momentane Amplitude A eines Signalvorganges zur Zeit t gemessen, wobei t sich auf den Signalanfang bezieht; eine Zeitmodulationschaltung ändert t von einem Vorgang zum nächsten. Für die Abbildung eines Wertepaares A, t auf dem Schirm eines gewöhnlichen Oszillographen steht das gesamte Repetitionsintervall zur Verfügung¹⁾.

Die erzielbare Zeitauflösung übertrifft die von Verstärkeroszillographen um mehr als eine Grössenordnung und wird damit vergleichbar derjenigen von Wanderfeldoszillographen. Ferner kann die Empfindlichkeit um zwei Grössenordnungen gegenüber der von Wanderfeldoszillographen verbessert werden. Andererseits ist die Anwendung des Sampling-Oszillographen auf repetitive Signale beschränkt, nicht aber auf periodische.

Ein Sampling-Oszillograph mit 10^{-9} sec Anstiegszeit ist von SUGARMAN²⁾ beschrieben und von uns nachgebaut worden. Dieser Anordnung wohnen gewisse Nachteile inne, die bei dem Versuch, die Anstiegszeit nochmals zu verbessern, zu einer Neukonzeption der Schaltungen zwangen, welche im folgenden beschrieben werden.

Wie aus dem vereinfachten Blockschema (Fig. 1) ersichtlich ist, startet der von aussen zugeführte, signalsynchrone Trigger eine schnelle Zeitbasis (150 V in $0,1 \mu\text{sec}$), welche im Komparator mit der Referenzspannung verglichen wird. Der Komparator gibt einen relativ langsamen Impuls an den Treibverstärker ab, welcher einen sehr steil ansteigenden Treibimpuls erzeugt.

Der Amplitudenselektor schneidet den langsamen Anfang dieses Treibimpulses fort. Durch zweimalige Quasidifferentiation in einem coaxialen Netzwerk wird aus der zunächst linear ansteigenden Front des abgeschnittenen Treibimpulses der trapezförmige Abtastimpuls (Strobe) gewonnen, dessen effektive Länge etwa $3 \cdot 10^{-10}$ sec beträgt. Abtastimpuls und Signal werden superponiert; mit Hilfe einer Mikrowellendiode wird die Eingangskapazität des Stretcher-Verstärkers auf die Summenspannung aufgeladen. Am Ausgang des Stretchers steht dann während fast des ganzen Repetitionsintervalles des Signals eine Spannung zur Verfügung, die linear von diesem Summenwert abhängt und direkt zur Strahlablenkung eines gewöhnlichen Oszillographen dienen kann. Wird die Zeitablenkspannung der Oszillographenröhre gleichzeitig als Referenzspannung verwendet, dann entsteht auf dem Schirm das zeitlich gedehnte Abbild der Signalwellenform.

Die effektive Anstiegszeit des Gerätes ist im wesentlichen gegeben durch die Dauer des Abtastimpulses. Abweichungen des Abtastimpulses von der idealen Rechteckform äussern sich in nichtlinearen Verzerrungen, wodurch der linear aussteuerbare Amplitudenbereich begrenzt wird. Das koaxiale Netzwerk (Fig. 2) liefert einen annähernd rechteckigen Abtastimpuls, dessen Dauer ausschliesslich durch die Längen von koaxialen

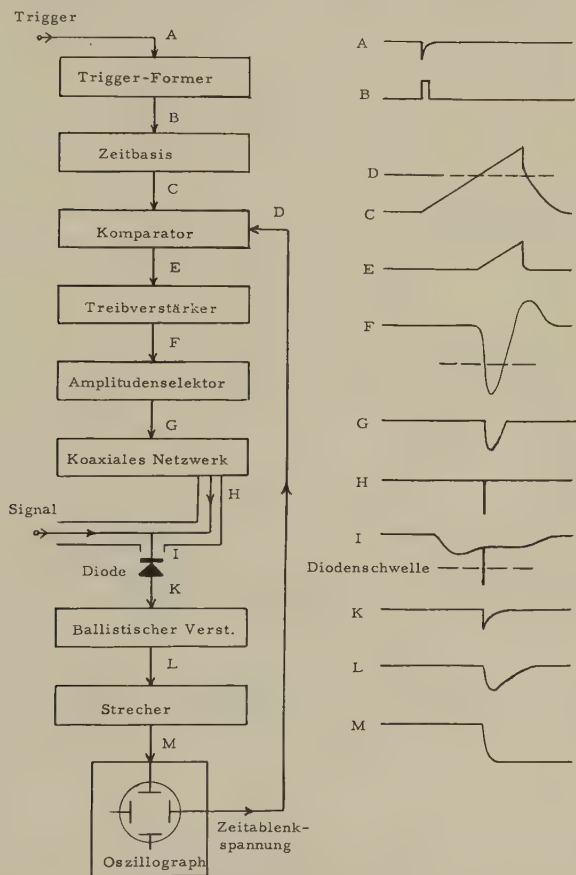


Fig. 1

Vereinfachtes Blockscha des Sampling-Oszillographen. (Zeit- und Amplitudenmaßstäbe der Wellenformen nicht identisch).

Leitungsstücken bestimmt ist, da der Amplitudenselektor dem Netzwerk eine linear ansteigende, mit scharfem Knick beginnende Spannung zuführt. Die Anordnung garantiert die Begrenzung unerwünschter Nachimpulse infolge von Reflexionen auf weniger als 23% des Abtastimpulses,

wobei dieser selbst eine minimale Dämpfung erfährt. Die Nachimpulse bleiben somit weit unterhalb der Schwellenspannung der Diode.

Die Amplitude des Abtastimpulses ist proportional der Anstiegsrate des Treibimpulses beim Selektionsniveau. Eine Verkürzung des Abtastimpulses unter Beibehaltung seiner Form ist nur möglich bei entsprechender Erhöhung der Anstiegsrate, welche durch das Verhältnis von maximalen Anodenstrom zu gesamter Lastkapazität der Treiberröhre gegeben ist. Wir haben gefunden, dass gewöhnliche NF-Endpentoden bei kleinerer Ausgangskapazität eine bedeutend höhere Stromergiebigkeit haben als die steileren Sekundäremissionspentoden (EFP60). Der Treiberverstärker ist als 3stufige Kette aus transformatorgekoppelten Endröhren EL86 aufgebaut und liefert eine Anstiegsrate von mehr als 100 V pro Nanosekunde unter Last.

In vielen Fällen stehen Trigger und Signal gleichzeitig zur Verfügung. Dann ist die minimale Verzögerung zwischen Trigger und Abtastimpuls

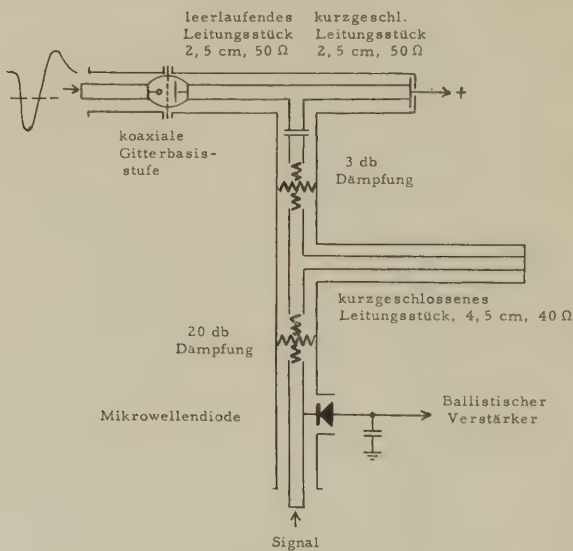


Fig. 2

Schema des koaxialen Netzwerkes.

von Wichtigkeit, weil das Signal seinerseits mindestens um den gleichen Betrag verzögert werden muss. Frequenzabhängige Laufzeit- und Dämpfungsverzerrungen des Verzögerungskabels begrenzen die ausnutzbare Bandbreite. Die verwendeten Trigger- und Zeitbasisschaltungen gestatten die minimale Verzögerung auf weniger als $40 \cdot 10^{-9}$ sec herabzudrücken, womit die Verzerrungen im Verzögerungskabel die Zeitauflösung des Gerätes nicht wesentlich beeinträchtigen.

Die Schaltung gestattet eine maximale Abtastimpuls-Repetitionsfrequenz von 50 kHz.

Einen Eindruck von der Leistung des Gerätes gibt Figur 3, welche die Vorderflanke eines Prüfpulses zeigt, der durch Entladung eines koaxialen Leitungsstückes über ein Hg-Relais gewonnen wurde. Der Impuls wurde durch 16 m Koaxialkabel RG-9/U verzögert. Die Anstiegszeit zwischen 10% und 90% der Maximalamplitude beträgt $5 \cdot 10^{-10}$ sec.

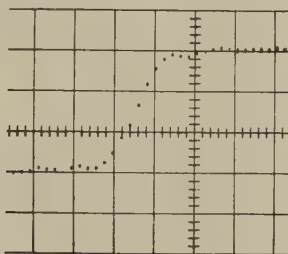


Fig. 3

Ansteigende Impulsflanke (Sampling-Oszillogramm).
(Zeit: $5 \cdot 10^{-10}$ sec/cm, Amplitude: 25 m Volt/cm).

Sie schliesst die Anstiegszeit des Impulsgenerators und des Verzögerungskabels ein.

Eine eingehendere Beschreibung des Gerätes ist in Vorbereitung.

Im Laufe dieser Entwicklung haben Herr Professor Dr. E. BALDINGER (Anstalt für Angewandte Physik der Universität Basel) und seine Mitarbeiter durch wertvolle Diskussionen und eigene experimentelle Arbeiten Wesentliches beigetragen.

Literatur

- 1) I. A. D. LEWIS und F. H. WELLS, Millimicrosecond Pulse Techniques, London 1954.
- 2) R. SUGARMAN: Rev. Sci. Instr. 28, 11 (1957), p. 933.

Amélioration du Plateau des Compteurs G. M. à Remplissage Argon-Alcool

par **J. Kern** et **O. Huber**

Institut de Physique de l'Université Fribourg

(20 IV 1959)

Nous avons construit un compteur G. M. pour le spectromètre β de notre Institut. Ce compteur devait réunir les caractéristiques suivantes:

1^o Diamètre de cathode de 30 mm pour pouvoir capter un faisceau divergent passant par un diaphragme carré de 20×20 mm.

2^o Longueur aussi réduite que possible pour limiter le mouvement propre.

3^o Un plateau aussi plat que possible pour pouvoir faire des mesures quantitatives précises et reproductibles dans un milieu à température variable.

4^o Une fenêtre mince permettant la détection d'électrons de faible énergie.

Cette dernière condition nous a imposé l'emploi de gaz ou de vapeurs de remplissage non agressifs à une pression totale faible, provisoirement fixée à 100 Torr. La pression partielle d'alcool au remplissage est de 16 Torr., mais elle diminue au cours des premières 24 heures par suite d'adsorption.

Malgré l'abondance des travaux exécutés sur ce type de compteurs, nous n'avons trouvé qu'une seule étude systématique de leurs propriétés en fonction de leur géométrie: CHAUDHRI et FENTON¹⁾ ont déterminé avec un compteur ajustable ayant une cathode de 22 mm de diamètre et des supports d'anode en pyrex les valeurs optima suivantes: longueur 4-5 cm, diamètre de l'anode 0,12 mm. La pente du plateau était alors de 4% par 100 volts et sa longueur d'environ 300 volts. Cette pente n'est pas très satisfaisante. Nous avons cherché à l'améliorer en partant des considérations suivantes: on a longtemps admis que la pente du plateau était due principalement à l'apparition de décharges parasites toujours plus nombreuses à mesure que la tension de travail était augmentée. PUTMAN²⁾, par l'emploi d'un système de coupure externe imposant un temps mort de 400 microsecondes au compteur, supprime les impulsions parasites et améliore la pente du plateau. Il y a cependant une pente

résiduelle d'autant plus grande que le compteur est court. FENTON et FULLER³⁾ mesurent le taux des impulsions parasites en fonction du diamètre de l'anode. A charge-par impulsion égale, ils trouvent que ce taux est minimum pour un diamètre d'environ 0,2 mm. A partir de ce taux on peut calculer la pente du plateau correspondant à la seule apparition des impulsions parasites. Cette pente est plus petite que celle qu'on mesure directement. Ces auteurs attribuent la différence à une augmentation de l'efficacité du compteur.

Nous avons pensé que l'augmentation de cette efficacité avec la surtension est due aux faits suivants:

1^o un accroissement du volume sensible, c'est-à-dire du volume où la présence d'un électron libre peut provoquer la décharge du compteur.

2^o un accroissement de la multiplication gazeuse à proximité de chaque point de l'anode. Comme l'ont montré indépendamment NAWIJN⁴⁾ et WILKINSON⁵⁾, l'efficacité d'un segment de l'anode est fonction de la multiplication gazeuse, donc du champ électrique, régnant à son entourage. L'affaiblissement du champ près des supports de l'anode, spécialement lorsqu'ils sont conducteurs, conduit à une efficacité croissante de ces régions en fonction de la surtension, alors que le centre du compteur a atteint dès le début du plateau une efficacité voisine de 100%.

Pour supprimer ces effets, nous avons étudié systématiquement des compteurs à électrode de garde, tel que celui proposés par COCKROFT et

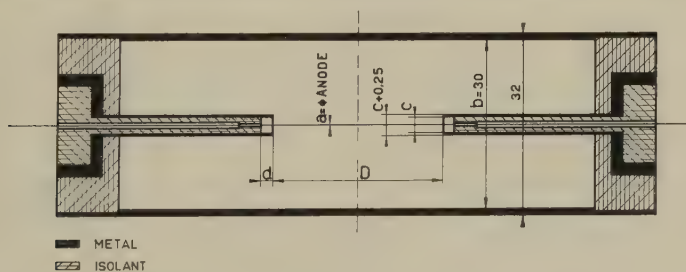


Fig. 1

Schéma du compteur. d est compté positif pour une saillie de l'isolation.

CURRAN⁶⁾, représentés schématiquement dans la fig. 1. La cathode est en laiton ou laiton nickelé et l'anode en acier inoxydable. Les parties isolantes sont en CIBANIT*). Le taux moyen de comptage a été maintenu à environ 40 impulsions/sec.

Avec un compteur I nous avons étudié la pente du plateau en fonction de la longueur de l'anode et en fonction du rapport $R = 1000 V_g/V$ (V_g — tension des électrodes de garde; V = tension de l'anode; référence de tension: cathode). On appelle R_{th} la valeur de R pour laquelle le poten-

(*) Produit CIBA (Bâle).

tiel des électrodes de garde est le même que celui d'un point du compteur à la même distance de l'anode. Le compteur a été irradié de façon homogène par une source de Co^{60} . Les résultats des mesures sont représentés dans la fig. 2. Par pente relative du plateau, nous entendons l'augmentation relative du taux de comptage $\Delta N/N$ pour une augmentation $\Delta V = 100$ V de la tension appliquée. Deux mesures à longueur D constante

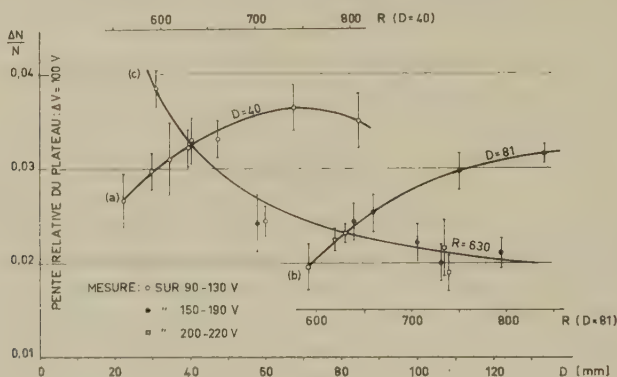


Fig. 2

Compteur I. $a = 0,2$ mm; $b = -2$ mm; $c = 3,0$ mm.

Irradiation homogène par Co^{60} .

Pente du plateau en fonction de la longueur D et du rapport R .

(fig. 2, courbes a et b) montrent l'amélioration de la pente du plateau lorsque R s'approche de R_{th} ($= 460$ dans ce cas). Pour une valeur R constante, égale à 630 (courbe c) le plateau s'améliore lorsque le compteur s'allonge, correspondant à une diminution relative des effets de bout.

La valeur R ne peut cependant pas être abaissée jusqu'à R_{th} : à partir d'une certaine valeur critique K , la longueur L du palier, définie comme la différence de tension $V_s - V_p$, c'est-à-dire entre notre seuil de comptage et une tension, définie à environ 10 volts près, provoquant de très nombreuses décharges parasites, se raccourcit très rapidement, comme le montre la fig. 3, se rapportant à un compteur II. Ce dernier compteur permet à l'ensemble cathode + électrodes de garde de se déplacer sur un fil d'anode de différents diamètres.

On voit sur la fig. 3 qu'il existe une relation linéaire entre R_{th} et la longueur maximum du palier L_{max} . On trouve cependant avec une précision du même ordre une relation linéaire entre L_{max} et $1/R_{th}$. Il nous semble prématuré de vouloir tirer de l'une ou l'autre représentation des conclusions valables.

Les résultats des mesures de la pente du plateau en fonction du diamètre de l'anode et de R sont représentés dans la fig. 4. Ces mesures ont été effectuées en utilisant une collimation de Pb devant la source de

cobalt, pour concentrer l'irradiation sur le milieu de l'anode. On a ainsi principalement l'influence du diamètre de l'anode sans celle des extré-

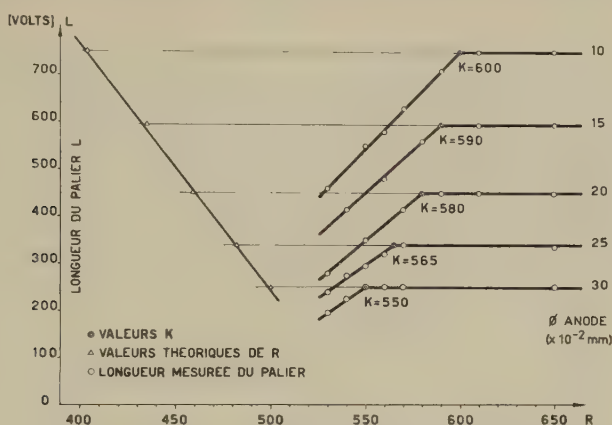


Fig. 3

Compteur II. $D = 80$ mm; $d = -2$ mm; $c = 3,0$ mm.

Longueur du palier en fonction de R pour différents diamètres de l'anode.

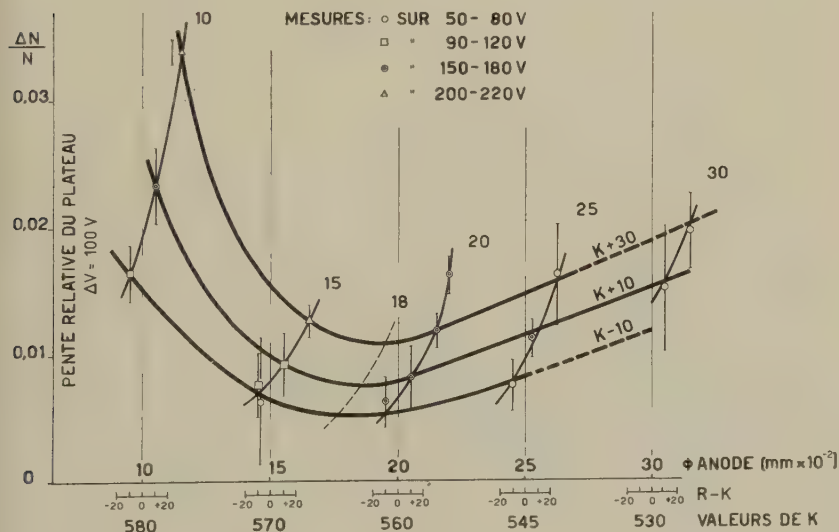


Fig. 4

Compteur II. $D = 80$ mm; $d = -2$ mm; $c = 3,0$ mm.

Irradiation par Co^{60} avec collimation.

Pente du plateau en fonction de R et de a .

mités. La valeur R_{th} ne pouvant être atteinte, on a comparé les plateaux mesurés avec des valeurs $R-K$ égales. En dépit de l'arbitraire de cette

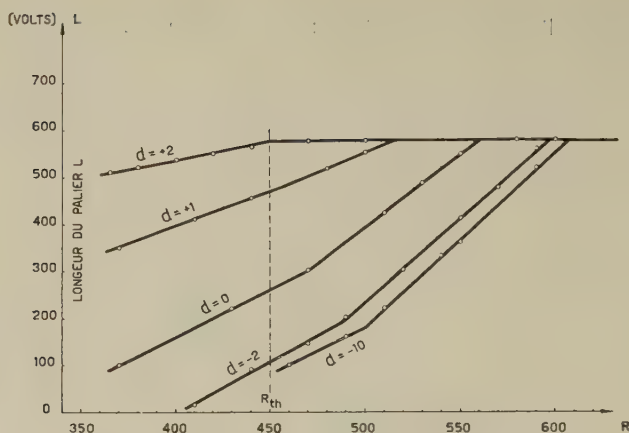


Fig. 5

Compteur III. $a = 0,18$ mm; $D = 50$ mm; $c = 3,0$ mm.
Longueur du palier en fonction de R pour différentes valeurs de d .

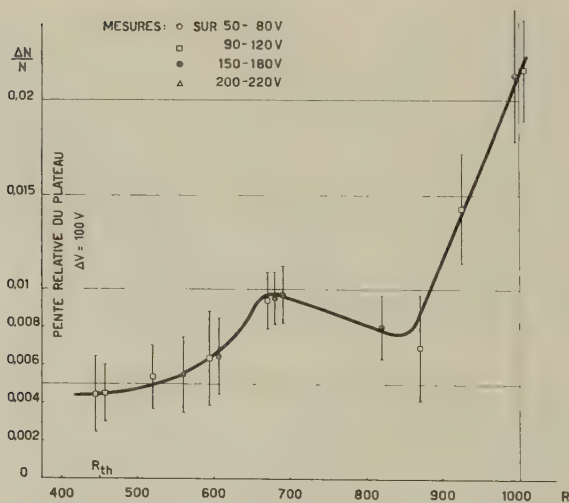


Fig. 6

Compteur III. $a = 0,18$ mm; $D = 50$ mm; $c = 3,0$ mm; $d = +2$ mm.
Irradiation par Co^{60} avec collimation.
Pente du plateau en fonction de R .

méthode on obtient une pente minimum pour un diamètre d'anode de 0,18 mm, en concordance avec les résultats de FENTON et FULLER³⁾ obtenus par une toute autre méthode. Nous avons donc par la suite adopté ce diamètre.

Un compteur III a été conçu pour étudier l'influence du retrait d de l'isolation intérieure des électrodes sur la valeur K . La fig. 5 montre que la valeur théorique R_{th} (450) peut être atteinte sans perte sur la longueur du palier pour une saillie de l'isolation de 2 mm ($d = +2$). Dans ces conditions le volume sensible du compteur a l'inconvénient d'être limité par une surface isolante susceptible de se charger statiquement. Si on limite le faisceau irradiant par une collimation (une fenêtre dans la cathode s'il s'agit d'électrons) cet inconvénient est supprimé. La fig. 6 représente la

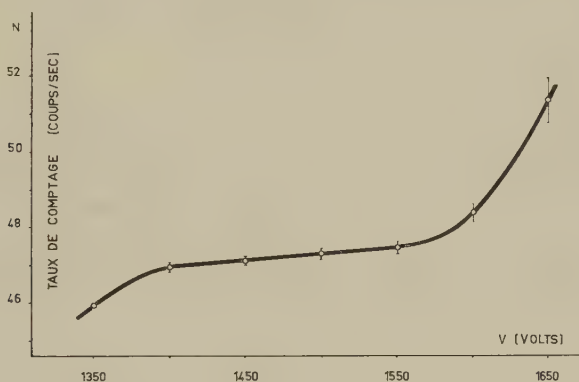


Fig. 7

Compteur IV. $a = 0,18$ mm; $c = 3,0$ mm.

Longueur de l'anode: 78 mm; $d = +2$ mm. Irradiation par RaD. Plateau Type.

pente du plateau mesurée avec collimation en fonction de R . La pente la plus faible est obtenue pour $R = R_{th}$.

Nous avons appliqué ce résultat à la construction d'un compteur IV à fenêtre de mica de 24×24 mm épousant la forme du compteur et passée intérieurement à l'aquadag. Ce compteur, scellé à la picéine, ne pouvait pas être dégazé à chaud. Le tableau I montre l'amélioration de la pente du plateau en fonction de remplissages successifs. Un plateau type est représenté à la fig. 7.

Tableau I

N° du remplissage	1	2	3	4
Pente du plateau en % sur 100 V	$1,20 \pm 0,27$	$1,07 \pm 0,3$	$0,61 \pm 0,24$	$0,46 \pm 0,15$

Avec ce dernier type de compteur, qui est utilisable pour le spectromètre, on obtient donc une pente de 0,5% par 100 volts, avec un plateau de 150 volts environ.

Nous étudions présentement la construction d'un compteur présentant une aussi faible pente dans le cas général d'une irradiation homogène.

Nous publierons prochainement dans les *Helv. Phys. Acta* un compte rendu détaillé de ces expériences.

Nous exprimons nos remerciements à l'Office fédéral de l'industrie, des arts et métiers et du travail pour les moyens matériels mis à notre disposition pour la réalisation de ce travail.

Références

- ¹⁾ M. CHAUDHRI, A. G. FENTON: some Experiments with adjustable GEIGER-MÜLLER Counters, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 183 (1948).
 - ²⁾ J. L. PUTMAN: Analysis of Spurious Counts in Geiger Counters, *Proc. Phys. Soc.* **67**, 312 (1948).
 - ³⁾ A. FENTON, E. W. FULLER: Further Experiments with an Adjustable GEIGER-MÜLLER Counter, *Proc. Phys. Soc.* **62A**, 32 (1949).
 - ⁴⁾ A. NAWIJN: Het gasontladings-mechanisme van den Geiger-Müller Teller, Hoogland, Delft 1943.
 - ⁵⁾ WILKINSON, The Geiger Discharge, *Phys. Rev.* **74**, 1417 (1948).
 - ⁶⁾ A. L. COCKROFT, S. C. CURRAN: The Elimination of End Effects in Counters, *Rev. Sci. Instr.* **22**, 37 (1951).
-

Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten II

von F. Grün und B. Marzetta

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, dass die in einer früheren Arbeit beschriebene Schalenmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wenig empfindlich ist auf die Abänderung einzelner Versuchsbedingungen.

1. Einleitung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben wir über eine neue Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten berichtet. In der vorliegenden Mitteilung werden einige theoretische Fragen beantwortet, die dort noch offengeblieben sind.

Die erwähnte Methode benützt «Schalenversuche». Wir schildern diese zunächst kurz; für Einzelheiten verweisen wir auf ¹⁾. Die radioaktiv markierte diffundierende Substanz S befindet sich gleichmässig verteilt in dünner Schicht auf dem Boden einer nach oben offenen zylindrischen Schale. Man überschichtet S mit dem flüssigen Diffusionsmedium M ; die Substanz S löst sich und verteilt sich durch Diffusion in M . Mit einem Zählrohr misst man die Stärke der von S ausgehenden und M nach oben durchdringenden Strahlung. Die Zählgeschwindigkeit wächst dabei mit dem allmählichen Auftauchen von S und nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert; er entspricht der stationären, gleichmässigen Verteilung von S in M . Die Gesamtzahl N der seit Beginn des Versuchs, d. h. seit dem Überschichten registrierten Impulse ist asymptotisch eine lineare Funktion der Zeit (siehe Fig. 1). Den Zeitachsenabschnitt L der Asymptoten nennen wir *Induktionszeit*; diese ist ein Mass für die Schnelligkeit, mit der der stationäre Zustand erreicht wird, und hängt daher von D , dem Diffusionskoeffizienten von S in M , ab. Da sich L experimentell gut bestimmen lässt, ergibt sich, sobald man die Beziehung zwischen L und D kennt, eine Methode zur Bestimmung von D ; dies ist unsere «Schalenmethode».

Die erwähnte Beziehung zwischen L und D haben wir in ¹⁾ unter folgenden Voraussetzungen hergeleitet.

V1: S löst sich unendlich rasch in M . Unmittelbar nach dem Überschichten ist S nur in Lösung und nicht mehr als Bodenkörper vorhanden.

V2: In den Richtungen parallel zum Schalenboden bestehen keine Konzentrationsunterschiede.

V3: Unmittelbar nach ihrer Auflösung ist die Substanz S in unendlich dünner Schicht am Boden der Schale konzentriert.

V4: Die Abhängigkeit der Zählgeschwindigkeit von der räumlichen Verteilung von S in M beruht nur auf der Absorption der Strahlung von S in M . Die Absorption erfolgt nach einem Exponentialgesetz.

Unter diesen Voraussetzungen gilt

$$L = \frac{d^2}{D} \left(\frac{1}{6} - \frac{e^{\mu d} - 1 - \mu d - \mu^2 d^2/2}{\mu^2 d^2 (e^{\mu d} - 1)} \right) \quad (1.1)$$

(siehe ¹⁾, (17), (19) und (24*)).

Nun sind aber beim eingangs geschilderten Versuch die Voraussetzungen V1 bis V4 höchstens angenähert erfüllt. Am bedenklichsten sind V3

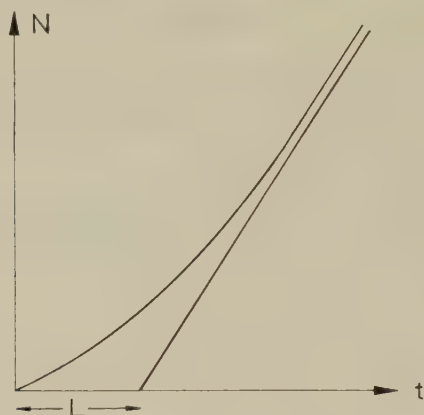


Fig. 1
Die Induktionszeit L

und V4. Beim Überschichten wird stets etwas von S durch Konvektion ins Innere von M verschleppt, obwohl wir natürlich Vorkehrungen treffen, dass dies nur in geringem Umfange geschieht. V4 gilt zwar näherungsweise, aber es ist schwer anzugeben, wie gut die Näherung ist. Von der Voraussetzung V1 können wir im allgemeinen lediglich sagen, dass sie umso besser erfüllt ist, je weniger Substanz S wir verwenden. Immerhin konnten wir zeigen, dass bei den in ¹⁾ beschriebenen Versuchen der Zeitbedarf der Auflösung sehr klein ist. Am wenigsten Bedenken bestehen bei V2. Aus dem Gesagten folgt, dass (1.1) bei unseren Versuchen nicht streng gilt. Wenn wir dennoch, wie wir es in ¹⁾ getan haben, die Versuche

*) Der Ausdruck für L ist gegenüber dem in ¹⁾ leicht umgeformt. Die Rechnung, die zu L führt, ist in ¹⁾ übrigens nicht vollständig wiedergegeben; die Lücke wird durch die Herleitung in dieser Arbeit ausgefüllt.

nach dieser Formel auswerten, so sind die erhaltenen Werte für D nur näherungsweise richtig.

In der vorliegenden Arbeit behandeln wir wiederum den oben geschilderten Schalenversuch, lassen dabei aber die am schlechtesten erfüllten Voraussetzungen V3 und V4 fallen; die Anfangsverteilung von S und die Abhängigkeit der Zählgeschwindigkeit von der Verteilung sollen also keinen Einschränkungen mehr unterliegen. V1 und V2 sollen nach wie vor gelten*). Der Versuch wird also weniger stark schematisiert als in ¹⁾ und die Beziehung zwischen L und D , die wir herleiten werden, hat daher einen weiteren Gültigkeitsbereich als (1.1). Dies wird es uns auch gestatten, die Güte der durch (1.1) dargestellten Näherung zu beurteilen.

Im folgenden wird in § 2 zunächst die Induktionszeit L allgemein definiert und dann in § 3 für einen beliebigen Schalenversuch berechnet. In § 4 werden aus den erhaltenen Resultaten Abschätzungen zur Auswertung der Versuche gewonnen. In § 5 folgt eine zusammenfassende Diskussion.

2. Definition der Induktionszeit

Da es für die Zwecke des § 3 genügt, geben wir die Formulierungen für einen eindimensionalen, durch ein Zählrohr beobachteten Diffusionsvorgang. Von diesem Vorgang setzen wir lediglich voraus, dass die Konzentration der diffundierenden Substanz S asymptotisch zeitunabhängig wird, wobei die Annäherung an den stationären Zustand derart erfolgen soll, dass das zeitliche Integral über die Konzentration $c(x, t)$ asymptotisch eine lineare Funktion der Zeit ist:

$$C(x, t) = \int_0^t c(x, \tau) d\tau = G(x) (t - H(x) + o(1)) \quad (t \rightarrow \infty). \quad (2.1)$$

G ist die Verteilung von S im stationären Zustand und H ist der Abschnitt der Asymptoten auf der t -Achse; beide sind im allgemeinen Funktionen von x . (2.1) ist für eine weite Klasse von Diffusionsvorgängen erfüllt, insbesondere für beliebige Schalenversuche, wie wir in § 3 zeigen werden**). Wir gelangen zur Zählgeschwindigkeit n , indem wir den aus der Schicht zwischen x und $x + dx$ herrührenden Beitrag in der Form

$$A c(x, t) \varphi(x) dx \quad (2.2)$$

ansetzen und dann über die Schichtdicke d integrieren. Wir erhalten so

$$n(t) = A \int_0^d c(x, t) \varphi(x) dx. \quad (2.3)$$

*) In einer weiteren Arbeit sollen Schalenversuche unter den Voraussetzungen V2 und V3, also unter Verzicht auf V1 behandelt werden.

**) Wir wollen in dieser Arbeit nicht allgemein untersuchen, unter welchen Voraussetzungen (2.1) gilt.

Dabei ist der Faktor Λ wie in ¹⁾ so gewählt, dass die «Schwächungsfunktion» φ dimensionslos ist und $\varphi(d) = 1$ gilt. Für die Gesamtzahl N der Impulse erhält man nun

$$N(t) = \int_0^t n(\tau) d\tau = \Lambda \int_0^t \int_0^d c(x, \tau) \varphi(x) dx d\tau = \Lambda \int_0^d C(x, t) \varphi(x) dx \quad (2.4)$$

und, indem man (2.1) in (2.4) einsetzt,

$$N(t) = t \cdot \Lambda \int_0^d G(x) \varphi(x) dx - \Lambda \int_0^d G(x) H(x) \varphi(x) dx + o(1) \quad (t \rightarrow \infty). \quad (2.5)$$

Nach (2.5) ist die in Figur 1 eingeführte Induktionszeit

$$L = \frac{\int_0^d G(x) H(x) \varphi(x) dx}{\int_0^d G(x) \varphi(x) dx}. \quad (2.6)$$

Um die Formeln der nächsten Paragraphen zu vereinfachen, setzen wir

$$L = \frac{d^2}{D} F, \quad (2.7)$$

wobei

$$F = \frac{\int_0^d G(x) K(x) \varphi(x) dx}{\int_0^d G(x) \varphi(x) dx}, \quad (2.8)$$

$$K(x) = \frac{D}{d^2} H(x). \quad (2.9)$$

3. Berechnung der Induktionszeit für Schalenversuche

Wir berechnen nun die durch (2.8) definierte Grösse F für den in § 1 geschilderten Schalenversuch unter den Voraussetzungen V1 und V2. Wegen V2 ist der Diffusionsvorgang eindimensional, und es gelten, wenn wir x vom Schalenboden weg nach oben positiv rechnen, für die Konzentration $c(x, t)$ folgende Relationen:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (x = 0, t > 0), \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (x = d, t > 0), \quad (3.3)$$

$$c = f(x) \quad (0 \leq x \leq d, t = 0), \quad (3.4)$$

wobei $f(x)$, gemäss V1 die Anfangskonzentration von S , zunächst keinen Einschränkungen unterliegt.

Um zu dem gesuchten Ausdruck für F zu kommen, leiten wir zuerst aus (3.1) bis (3.3) eine Beziehung zwischen $c(x, t)$ und der zeitlichen Ableitung $c_t(x, t)$ her. Wir entwickeln dazu $c(x, t)$ an der Stelle $x = d$ und brechen nach dem zweiten Gliede ab:

$$c(x, t) = c(d, t) - (d - x) c_x(d, t) + \int_x^d (\xi - x) c_{xx}(\xi, t) d\xi. \quad (3.5)$$

Berücksichtigt man hier (3.3) und (3.1), so erhält man

$$c(x, t) = c(d, t) + \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) c_t(\xi, t) d\xi \quad (3.6)$$

und hieraus nach Integration und Division durch d

$$\frac{1}{d} \int_0^d c(\xi, t) d\xi = c(d, t) + \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 c_t(\xi, t) d\xi. \quad (3.7)$$

Eliminiert man nun $c(d, t)$ aus (3.6) und (3.7), so ergibt sich

$$c(x, t) = \bar{c} - \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 c_t(\xi, t) d\xi + \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) c_t(\xi, t) d\xi, \quad (3.8)$$

wobei die mittlere Konzentration

$$\bar{c} = \frac{1}{d} \int_0^d c(\xi, t) d\xi \quad (3.9)$$

zeitunabhängig ist, weil die Menge von S wegen (3.2) und (3.3) konstant ist. Aus (3.8) folgt durch Integration und unter Berücksichtigung von (3.4)

$$\begin{aligned} C(x, t) = & \int_0^t c(x, \tau) d\tau = \bar{c}t - \frac{1}{2dD} \int_0^t \int_0^d \xi^2 c(\xi, \tau) d\xi d\tau + \\ & + \frac{1}{2dD} \int_0^t \int_0^d \xi^2 f(\xi) d\xi d\tau + \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) c(\xi, t) d\xi - \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) f(\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Nun gilt bekanntlich für die Lösung des Problems (3.1) bis (3.4)

$$c(x, t) = \bar{c} + o(1) \quad (t \rightarrow \infty) \quad (3.11)$$

(vgl. z. B. ²⁾ (4.56)). Setzt man dies in (3.10) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} C(x, t) = & \bar{c}t - \frac{\bar{c}d^2}{6D} + \frac{1}{2dD} \int_0^d \xi^2 f(\xi) d\xi + \\ & + \frac{\bar{c}}{2D} (d - x)^2 - \frac{1}{D} \int_x^d (\xi - x) f(\xi) d\xi + o(1) \quad (t \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Somit ist für Schalenversuche die Voraussetzung (2.1) mit

$$G(x) = \bar{c} \quad (3.13)$$

und

$$H(x) = \frac{d^2}{6D} - \frac{1}{2dD\bar{c}} \int_0^d \xi^2 f(\xi) d\xi - \frac{1}{2D} (d-x)^2 + \frac{1}{D\bar{c}} \int_x^d (\xi-x) f(\xi) d\xi \quad (3.14)$$

erfüllt, und es folgt durch Einsetzen in (2.8) und (2.9)

$$F = \frac{1}{6} - F_1 - F_2 + F_3 \quad (3.15)$$

mit

$$F_1 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^d \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 f(\xi) d\xi}{\int_0^d f(\xi) d\xi}, \quad (3.16)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^d \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 \varphi(x) dx}{\int_0^d \varphi(x) dx}, \quad (3.17)$$

$$F_3 = \frac{\int_0^d \int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) \varphi(x) d\xi dx}{\int_0^d f(\xi) d\xi \int_0^d \varphi(x) dx}. \quad (3.18)$$

Mit F erhalten wir schliesslich nach (2.7) die gesuchte Beziehung zwischen L und D . Sie gilt für beliebige Schalenversuche, die die Voraussetzungen V1 und V2 erfüllen.

Diese Beziehung zwischen L und D nimmt eine recht einfache Gestalt an, wenn wir für $f(x)$ Funktionen wählen, die einer Rechteck- oder einer Dreieckverteilung von S entsprechen, und wenn $\varphi(x)$ eine Exponential- oder Potenzfunktion ist. Besonders einfach wird die Beziehung unter den Voraussetzungen

$$V3: f(x) = d\bar{c} \delta(x) \quad (3.19)$$

und

$$V4: \varphi(x) = e^{-\mu(d-x)}. \quad (3.20)$$

Damit wird nämlich aus (3.16) bis (3.18)

$$F_1 = F_3 = 0, \quad F_2 = \frac{e^{\mu d} - 1 - \mu d - \mu^2 d^2 / 2}{\mu^2 d^2 (e^{\mu d} - 1)}, \quad (3.21)$$

und dies liefert zusammen mit (3.15) und (2.7) die Formel (1.1)*).

*) Damit ist die Formel für L nun vollständig hergeleitet.

4. Anwendung der Ergebnisse auf die Versuche

Bei der Anwendung der Ergebnisse von § 3 auf unsere Schalenversuche ergibt sich die Schwierigkeit, dass f und φ nicht im einzelnen bekannt sind. Wir werden nun zeigen, dass wir unter Ausnützung der beschränkten Kenntnisse, über die wir verfügen, für F brauchbare Abschätzungen erhalten können.

4.1. *Die Funktion f und der Wert von F_1 .* Die Schalenversuche sind so angelegt, dass für $t = 0$ viel von der Substanz S in der Nähe von $x = 0$ und wenig bei $x = d$ ist. Experimente zeigen (siehe ¹⁾ 4.7), dass für $t = 0$ ein Teil der Schale überhaupt von S frei ist, d. h.

$$f(x) = 0 \quad (v \leq x \leq d) . \quad (4.1)$$

Die Breite v der Anfangsverteilung von S ist bei unseren Versuchen $\leq 0,015$ cm; d können wir für diese Betrachtung zu 0,06 cm annehmen. Auch ohne zu wissen, wie S im Intervall $(0, v)$ verteilt ist, gelangen wir zu einer Abschätzung von F_1 , wenn wir die plausible Annahme machen, dass $f(x)$ monoton fällt:

$$f(x_1) \geq f(x_2) \quad (x_1 < x_2) . \quad (4.2)$$

Dann sind nämlich x^2 und $f(x)$ «gegenläufige» Funktionen, und wir können den Zähler von (3.16) mit Hilfe einer Ungleichung von TSCHEBYSCHEFF (siehe Anhang) nach oben abschätzen. Unter Berücksichtigung von (4.1) erhält man

$$F_1 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^v \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 f(\xi) d\xi}{\int_0^v f(\xi) d\xi} \leq \frac{1}{2v} \int_0^v \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 d\xi = \frac{1}{6} \left(\frac{v}{d}\right)^2 . \quad (4.3)$$

4.2. *Die Funktion φ und der Wert von F_2 .* Während f von den Zufälligkeiten des einzelnen Versuches abhängt, ist φ für eine gegebene Anordnung eine feste Funktion. Wir haben in ¹⁾ 4.1 ausgeführt, dass φ das Zusammenwirken mehrerer Effekte wiedergibt, und gezeigt, dass für einen gewissen Bereich von x in vielen Fällen $\varphi(x)$ durch eine Exponentialfunktion (vgl. (3.20)) wiedergegeben werden kann. (3.20) stellt aber stets nur eine Näherung dar, und es ist schwer, die Güte dieser Näherung anzugeben. Diese Schwierigkeit können wir vermeiden, wenn wir uns damit begnügen, F_2 , ähnlich wie oben F_1 , abzuschätzen. Wir setzen dazu voraus, dass S mit einem α - oder einem β -Strahler markiert ist, deren Strahlen eine beschränkte Reichweite r haben, und dass weiter $r < d$. Letzteres

ist z. B. bei den Versuchen mit $d = 0,06$ cm und der von uns verwendeten Markierung mit C^{14} ($r = 0,02$ cm) der Fall. Dann gilt*)

$$\varphi(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq d-r). \quad (4.4)$$

Im übrigen genügt es, vorauszusetzen, dass $\varphi(x)$ monoton wächst:

$$\varphi(x_1) \leq \varphi(x_2) \quad (x_1 < x_2). \quad (4.5)$$

Diese Annahme ist berechtigt, da die in der Funktion φ zusammengefassten Effekte einzeln durch monoton wachsende Funktionen wiedergegeben werden.

Analog wie oben schätzen wir nun den Zähler von (3.17) mit Hilfe der Ungleichung von TSCHEBYSCHEFF ab und erhalten

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{\int_{d-r}^d \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 \varphi(x) dx}{\int_{d-r}^d \varphi(x) dx} \leq \frac{1}{2r} \int_{d-r}^d \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 dx = \frac{1}{6} \left(\frac{r}{d}\right)^2. \quad (4.6)$$

4.3. *Der Wert von F_3 .* Wir schätzen F_3 nacheinander gegen F_1 und F_2 ab. Durch Ableiten stellt man fest, dass $\int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) d\xi$ im Intervall $(0, d)$ monoton fällt und damit gegenläufig zu $\varphi(x)$ ist. Die TSCHEBYSCHEFFSche Ungleichung lässt sich also auf den Zähler von (3.18) anwenden, und man hat

$$F_3 = \frac{\int_0^d \varphi(x) \int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) d\xi dx}{\int_0^d f(\xi) d\xi \int_0^d \varphi(x) dx} \leq \frac{1}{d} \frac{\int_0^d \int_x^d \frac{\xi-x}{d} f(\xi) d\xi dx}{\int_0^d f(\xi) d\xi} = F_1. \quad (4.7)$$

Um F_3 gegen F_2 abzuschätzen, vertauschen wir in (3.18) die Reihenfolge der Integrationen und stellen fest, dass $\int_0^{\xi} \frac{\xi-x}{d} \varphi(x) dx$ im Intervall $(0, d)$ monoton wächst und damit gegenläufig zu $f(\xi)$ ist. Man schliesst wie oben und erhält

$$F_3 = \frac{\int_0^d f(\xi) \int_0^{\xi} \frac{\xi-x}{d} \varphi(x) dx d\xi}{\int_0^d f(\xi) d\xi \int_0^d \varphi(x) dx} \leq \frac{1}{d} \frac{\int_0^d \int_0^{\xi} \frac{\xi-x}{d} \varphi(x) dx d\xi}{\int_0^d \varphi(x) dx} = F_2. \quad (4.8)$$

*) Dabei ist vorausgesetzt, dass die sogenannte Bremsstrahlung nicht registriert wird, oder, was damit gleichwertig ist, dass alle Zählerablesungen durch eine entsprechende Korrektur von der Bremsstrahlung befreit werden.

Wegen $f(x) \geq 0$ und $\varphi(x) \geq 0$ einerseits und aus (4.7) und (4.8) andererseits folgt schliesslich

$$0 \leq F_3 \leq \min(F_1, F_2) . \quad (4.9)$$

4.4. Mit den Abschätzungen (4.3), (4.6) und (4.9) folgt jetzt aus (3.15)

$$\frac{1}{6} \left[1 - \left(\frac{v}{d} \right)^2 - \left(\frac{r}{d} \right)^2 \right] \leq F \leq \frac{1}{6} . \quad (4.10)$$

Hierbei ist bemerkenswert, dass v/d und r/d nur quadratisch in die Abschätzung für F eingehen.

Mit den obigen Angaben über v , r und d wird aus (4.10)

$$\frac{1}{6} \cdot 0,82 \leq F \leq \frac{1}{6} , \quad (4.11)$$

während sich aus (3.21), wenn wir $\mu = 261 \text{ cm}^{-1}$, d. h. ungefähr gleich dem Absorptionskoeffizienten von C^{14} - β -Strahlen in einer organischen Flüssigkeit, setzen (vgl. ¹⁾ 4.1),

$$F = \frac{1}{6} \cdot 0,98 \quad (4.12)$$

ergibt. Wenn wir also unsere Versuche nach (1.1), d. h. unter den Voraussetzungen V3 und V4 auswerten, dann ist der Fehler des so errechneten Wertes von D höchstens 20%. Allgemein können wir sagen: Sobald Reichweite r der Strahlen und Breite v der Anfangsverteilung von S klein sind gegenüber der Schichtdicke d , dürfen wir Schalenversuche mit $F = 1/6$ auswerten, ohne einen grossen Fehler zu begehen.

5. Diskussion

Die Schalenmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten benutzt «Auslaufversuche», d. h. Versuche, bei denen die zeitlich konstante Verteilung der diffundierenden Substanz erreicht wird und wesentlich zum betrachteten Vorgang gehört. Darauf beruhen die beiden folgenden Eigentümlichkeiten und Vorteile der Methode.

5.1. Die Grösse der Induktionszeit L hängt in wenig empfindlicher Weise von den Anfangsbedingungen der Versuche ab. Im Gegensatz dazu sind die oft zur Messung von Diffusionskoeffizienten verwendeten «Anlaufversuche» natürlich empfindlich auf die Anfangsbedingungen. Da es bei Diffusionsversuchen stets schwer ist, bestimmte Anfangsbedingungen zu verwirklichen, bietet die neue Methode in dieser Hinsicht einen Vorteil. Auf der andern Seite müssen dafür «Auslaufversuche» stets länger dauern als die entsprechenden «Anlaufversuche». Dies braucht aber nicht zu ungünstig langen Versuchsdauern zu führen: In vielen Fällen ist es möglich, d und damit L und die Versuchsdauer klein zu machen.

5.2. Es genügt, das asymptotische Verhalten der Lösung des Diffusionsproblems zu kennen. Daraus lässt sich die zur Auswertung der Versuche benötigte Beziehung zwischen L und D leicht und direkt gewinnen. Eine kürzlich erschienene Arbeit von FRISCH³⁾ bildet ein anderes Beispiel dafür, wie man, ohne die vollständige Lösung eines Diffusionsproblems zu kennen, allein durch Ausnutzung des asymptotischen Verhaltens zum Ziele gelangen kann.

ANHANG

Eine Ungleichung von TSCHEBYSCHEFF

Die im Text benützte Ungleichung ergibt sich aus dem folgenden Satz (siehe ⁴⁾ Theorem 236):

Sind $f(x)$ und $g(x)$ im Intervall $a \leq x \leq b$ «gegenläufige» Funktionen, d. h. ist

$$(f(x) - f(y))(g(x) - g(y)) \leq 0 \quad (a \leq x \leq b, a \leq y \leq b), \quad (\text{A.1})$$

so gilt

$$(b - a) \int_a^b f(x) g(x) dx \leq \int_a^b f(x) dx \int_a^b g(x) dx. \quad (\text{A.2})$$

Beweis. (A. 2) folgt aus (A. 1), wenn man die Ungleichung (A. 1) sowohl nach x als auch nach y integriert und das erhaltene Resultat umordnet. – (A. 1) ist insbesondere dann erfüllt, wenn von den Funktionen f und g die eine monoton wachsend, die andere monoton fallend ist.

Diese Mitteilung gehört zu einem vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung subventionierten Forschungsprojekt; wir danken auch hier für die uns gewährten Mittel.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ R. JEANNERET und F. GRÜN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2156.
- ²⁾ J. CRANK, *Mathematics of Diffusion*, Oxford 1956.
- ³⁾ H. L. FRISCH, *J. phys. Chemistry* 61 (1957) 93.
- ⁴⁾ G. H. HARDY, J. E. LITTLEWOOD, G. PÓLYA, *Inequalities*, Cambridge 1934.

MAX ROBERT SCHAFFROTH

Ende Mai erreichte uns die entsetzliche Nachricht, dass Roby Schafroth mit seiner Frau in Australien einem Flugunfall zum Opfer gefallen sei.

Die schweizerische Physik erlitt durch den Tod einen Verlust, der um so schwerer wiegt, als wir alle Schafroths Rückkehr in die Schweiz schon freudig erwartet hatten. Er war seit einigen Monaten Professor an der Universität Genf.

Der Verstorbene ist den Lesern der Helvetica Physica Acta wohlbekannt. Er hat alle seine frühen Arbeiten hier publiziert und hat der Zeitschrift auch während seiner Abwesenheit aus der Schweiz die Treue gehalten.

Nach seiner Diplomarbeit beschäftigte sich Schafroth zunächst mit Quantenelektrodynamik, um sich dann endgültig der Festkörperphysik und dem schwierigen Problem der Supraleitung zuzuwenden. Doch bedeutete dieser Wechsel des Arbeitsgebietes nicht eine Änderung seines wissenschaftlichen Stils. Immer geht sein Interesse auf das Grundsätzliche, und immer findet er den Ansatzpunkt, der ihm erlaubt, sein wohlfundiertes mathematisches Rüstzeug einzusetzen.

Hinter diesen Arbeiten aber steht Schafroths Persönlichkeit, sein ausgeprägter Sinn für Gerechtigkeit und aufbauende Kritik, seine Aufgeschlossenheit für alles Neue und der Mut für das Abenteuer.

Alle, die wir ihn näher gekannt haben, werden ihn lange und schmerzlich vermissen.

RES JOST

On the Foundations of Equilibrium Statistical Mechanics

by **M. R. Schafroth***

School of Physics**) The University of Sydney, Sydney (Australia)

(10. V. 1959)

Zusammenfassung. Es wird betont, dass die Gesamtheiten der Quantenstatistik mit Hilfe idealisierter Experimente auf operationale und daher objektive Weise erzeugt werden können. Das Wärmegleichgewicht kann dann, wie in der Thermodynamik, als der Zustand definiert werden, aus dem keine Änderung mehr möglich ist. Der Ergodensatz gehört nach dieser Auffassung nicht in die statistische Mechanik der Gleichgewichtszustände; er erscheint als grundlegender Satz der statistischen Mechanik der Nicht-Gleichgewichtszustände.

1. Introduction

The question of the foundations of equilibrium statistical mechanics has recently been much discussed¹⁻³). The question is as old as the subject itself, and the two founders of the subject, BOLTZMANN and GIBBS, are generally held responsible for the two viewpoints which have been taken:

(1) The approach named after BOLTZMANN is, briefly, the following: From the empirical fact that all macrosystems, when left alone, tend towards an equilibrium state, one defines the "thermal equilibrium" value of physical quantities as their time-average over long times ("long" hereby meaning "long compared to the relevant relaxation times").

Since such time-averages cannot, in practice, be worked out, one then relies on the validity of the ergodic theorem for the practical applications. This theorem states, in qualitative terms:

"*Ergodic theorem*". The time-average over sufficiently long times of quantity of interest for a physical system is equal to the average of the same quantity over the microcanonical ensemble.

It is well-known that this theorem has not been proved, and recent discussions¹) indicate that it cannot validly be proved. It appears from

*) M. R. SCHAFFROTH ist im Mai 1959 einem tragischen Unfall zum Opfer gefallen. Mit schmerzlichen Gefühlen drucken wir diese letzte Arbeit ab. M. F.

**) Also supported by the Nuclear Research Foundation within the University of Sydney.

these discussions that such a proof could only be based on the introduction of "random" observers, or of "random" perturbations of the system. It is then very obscure on what concept of probabilities this "randomness" is based.

(2) The approach ascribed to Gibbs is more radical: One *defines* thermal equilibrium by a suitable statistical ensemble, so that all quantities in equilibrium appear as averages taken over this ensemble. For the basic case of closed systems at a given energy, the appropriate ensemble is the microcanonical one, so that the practical results are the same as with the Boltzmann approach.

Here, then, a "randomness" concept is applied directly to the system under study: Thermal equilibrium is defined by "random" systems on the energy shell.

* * *

In both approaches, therefore, the difficulty appears to be the definition of "randomness", which seems to require the introduction of a-priori probabilities. Now a-priori probabilities are usually considered meaningless, or, at best, as a subjective concept with no place in science. (This view has been challenged recently by JAYNES²⁾ who holds that a satisfactory foundation of statistical mechanics may be constructed, on the Gibbsian viewpoint, by the use of information theory, defining a-priori probabilities according to the knowledge of the observer).

The present paper is an attempt at showing instead that a-priori probabilities may be avoided entirely on the Gibbs view-point, so that the latter may be taken as an objective foundation for equilibrium statistical mechanics. This is based on the idea⁴⁾ that there is one theory in which probabilities are objectively determined by laws of nature and not simply used, in a subjective sense, to cover up the ignorance of some observer: this is quantum theory. Quantum theory permits, as a thought experiment, the construction of an apparatus which produces, reproducibly, a given ensemble. Thus, ensembles are as well-defined as pure states, and, therefore, it becomes possible to define uniquely the equilibrium ensemble as the one which cannot be changed any more by operations which leave the rest of the world unchanged: the analogue of the thermodynamical definition of equilibrium. The equilibrium ensemble may also, in principle, be produced, in a reproducible way, by experimental manipulations and is thus objectively defined.

From this view-point, the Boltzmann approach is really concerned with a non-equilibrium problem, namely the approach to thermal equilibrium. It is not surprising that it leads to great difficulties, since non-equilibrium statistical mechanics has not, as yet, been properly formulated.

2. Probabilities in Physics

Probabilities have been used in theoretical physics in two essentially distinct ways:

(A) As a means of taking into account a lack of knowledge about some basically determined process. In this way, probabilities were first introduced in the kinetic theory of gases ("Unordnungsannahmen").

(B) As well-defined predictions which theory makes for given, experimental conditions. Such *objective* probabilities occur in quantum mechanics where the result of a well-defined experimental set up is predicted in terms of them.

The use of probabilities in the sense A ("Unordnungsannahmen") is not very satisfactory as a logical foundation of statistical mechanics, since the concept of probability or randomness in this sense depends on the observer. What appears random to one observer may exhibit regularities to another, differently equipped observer. To use an average (or "random") observer in order to avoid this, only shifts the problem, since now the randomness of observes cannot be defined objectively. JAYNES²⁾ has argued that by introducing concepts of information theory, such subjective probabilities may be used as a satisfactory basis for statistical mechanics. Most authors, however, feel that a foundation of statistical mechanics which lacks the subjective element would be preferable.

The "operational" way (B), in which probabilities occur in quantum mechanics is entirely objective. The typical prediction of quantum mechanics is of the type:

"If a preparatory measurement M_1 (of a complete set of commuting observables \mathcal{E}) is performed on the system Σ , then Σ is in the pure state $|\xi\rangle$ in which \mathcal{E} is diagonal and has the measured values ξ :

$$\mathcal{E} |\xi\rangle = \xi |\xi\rangle \quad (1)$$

The outcome of any other measurement M_2 of a quantity Z on Σ is then governed by the probability distribution

$$\varphi_{\xi}(\zeta) = |\langle \zeta | \xi \rangle|^2 \quad (2)$$

over the eigenvectors $|\zeta\rangle$ of Z ."

This means that, if the preparatory measurement, M_1 , is performed on a large number N of identical systems Σ and a selection made of the systems which yield the values ξ , (1), then the results of M_2 will be distributed according to (2) (with an accuracy which increases in a predictable fashion with N). This is a prediction as objective as one may have; the non-deterministic nature of quantum mechanics shows itself merely in the fact that accurate predictions can only be made for large

numbers of identical replicas of the system. The observer does not enter the picture, except for his classical function in choosing the experiments (M_1 and M_2) he wishes to perform.

For the transition to statistical mechanics, the consideration of pure states is not sufficient, one has to introduce "mixtures", i.e. incoherent superpositions of pure states. One might now feel that mixtures in quantum mechanics serve precisely the purpose A , of taking into account an incomplete knowledge of an intrinsically better-determined system (which "is really in one of the pure states"), and that, therefore, one is back at the difficulties of A .

However, notwithstanding any philosophical interpretations, mixtures, like pure states, may be defined in a purely objective manner, independent of the observer, by prescribing an idealized experiment, analogous to M_1 above, for constructing them.

Assume, for illustrative purpose, that we wish to construct, for the system Σ , a mixture P given by its weights p_ξ attached to the (complete and orthonormal) set of states $|\xi\rangle$. First, by the classical procedure for pure states, one may by a measurement M'_1 select the pure state

$$|p\rangle = \sum_{\xi} \sqrt{p_{\xi}} |\xi\rangle \quad (3)$$

By a second measurement M''_1 , performed on $|p\rangle$, of the complete set of observables Ξ , of which deliberately no record is taken, the system Σ is left in the mixture P ; i.e. the subsequent measurement M_2 of the arbitrary quantity Z now yields the distribution

$$\varphi_P(\zeta) \equiv \sum_{\xi} p_{\xi} |\langle \zeta | \xi \rangle|^2. \quad (4)$$

The statement, therefore, is: If the combined measurement ($M'_1 + M''_1$) is performed on a system Σ , the latter is left in the mixture P . If ($M'_1 + M''_1$) is performed on a large number N of identical systems Σ , there results the ensemble defined by the density operator

$$U = \sum_{\xi} |\xi\rangle p_{\xi} \langle \xi|. \quad (5)$$

It is important to note that no corresponding operational procedure exists for creating an ensemble with given probability distribution in classical physics. *There is no provision for operationally defined, objective probabilities in a deterministic theory like classical physics.* For this reason, it appears impossible to found classical statistical mechanics on classical mechanics alone. Although the quantal structure of the system Σ may be of no relevance, one needs at least an auxiliary quantum mechanical system Σ' in order to introduce operationally well-defined probabilities

into the system Σ : Σ' acts as a "quantum-mechanical dice*"). The simplest quantum-mechanical dice is, of course, the system Σ itself; after its quantum character has been used to define probabilities in an operational way, the transition to classical mechanics may be performed. In this way, densities in classical phase space (being the limiting case of quantum-mechanical density-matrices) may be thought of as operationally defined by the underlying quantum structure of the system.

3. The Equilibrium Mixture

After having given an operational and, therefore, objective definition of a mixture of states, together with a thought-experiment capable of actually producing an ensemble of systems realizing this mixture, the particular mixture which corresponds to thermal equilibrium may be defined in the usual way.

The starting point is the observation that there exists a function $S(P)$, defined for all mixtures P , which may be used to decide whether one given mixture may be transformed into another one by measurements (in the widest sense used in section 2) or not. It has been proved by V. NEUMANN⁵⁾ that the function

$$S(P) = - \text{Trace} (U_P \log U_P) \quad (6)$$

given in terms of the density operator U_P of the system Σ of the mixture P has the following basic properties:

(1) In the free mechanical development of the system, it remains constant (see sect. 4).

(2) When a measurement is performed on P , which transforms the mixture P into the mixture P' , then S can thereby only increase:

$$S(P') \geq S(P). \quad (7)$$

The particular mixture P_0 for which $S(P_0)$ is a maximum (under given external conditions) has, therefore, the fundamental property of thermal equilibrium, namely, that no manipulation, i.e. measurement, in the widest sense, which leaves the external conditions unchanged, can change P .

(This assumes that the maximum mixture P_0 is unique. If there were two mixtures P'_0 and P''_0 with $S(P'_0) = S(P''_0) > S(P)$ for all other P , then

*) An ordinary dice, being governed by classical laws, can only yield probabilities of type A , not operationally defined ones.

the mixture \bar{P}_0 given by the density matrix $U_{\bar{P}_0} = \frac{1}{2}(U_{P_0'} + U_{P_0''})$ would have even higher S : from (6) follows)

$$S(\bar{P}_0) > S(P_0') \quad (8)$$

which contradicts the assumption).

One is, therefore, justified in identifying the mixture P_0 given by the maximum of S , under given external conditions, with thermal equilibrium.

For a system Σ whose energy E is given within a margin Δ , the equilibrium mixture is the "microcanonical" one given by the density operator

$$U_0 = \delta_{\Delta}(\mathbf{H} - E) \quad (9)$$

where \mathbf{H} is the hamiltonian of Σ , and

$$\delta_{\Delta}(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } |x| \leq \Delta \\ 0 & \text{if } |x| > \Delta \end{cases} \quad (10)$$

From the microcanonical ensemble, all of equilibrium statistical mechanics follows in a well-known manner.

That the special choice (6) for the function $S(P)$ does not introduce any arbitrariness can be seen by noticing that any mixture with fixed energy can, by a succession of suitable measurements, be transformed into the microcanonical one. It is sufficient to note that a mixture of two orthonormal states u_1 and u_2 , with weights p_1 and p_2 , by an unrecorded measurement of the observables diagonal in

$$\left(\frac{u_1 + u_2}{\sqrt{2}}, \frac{u_1 - u_2}{\sqrt{2}} \right)$$

is reduced to a mixture with equal weights $p_1' = p_2' = (p_1 + p_2)/2$. Thus, the equilibrium definition is unique.

The identification of $S(P_0)$ with the thermodynamical entropy and the generalization of the entropy concept by (6) to cover also non-equilibrium situations is then straight-forward.

It should be noted that the definition of thermal equilibrium arrived at in this manner is the one actually used in thermodynamics, where also thermal equilibrium is defined as the state from which no further change is possible, and not as the state towards which the system evolves spontaneously.

The two definitions are by no means trivially identical: the theorem asserting their identity is the ergodic theorem which has not, as yet, been proved. It is perhaps worth remembering that systems are known which do not appear to tend spontaneously towards equilibrium, or at least only extremely slowly. The best-known example of such a system is a superconducting ring with its locked-in magnetic field.

4. The Ergodic Problem

From the present (Gibbsian) point of view, the ergodic theorem does not belong into the foundation of equilibrium statistical mechanics at all. It is rather a fundamental theorem on non-equilibrium processes and might be enunciated crudely as "*All physical systems evolve spontaneously towards thermal equilibrium*", where thermal equilibrium is defined by the microcanonical ensemble.

The fact that this theorem is difficult not only to prove, but to discuss in its meaning, is but an indication of the fact that we have, as yet, not even an approximately satisfactory foundation for non-equilibrium statistical mechanics. Whereas (as outlined above) the quantum-mechanical mixture representing the thermal equilibrium state may be defined and constructed entirely without reference to the observer and his apparatus, it appears necessary to introduce him in an essential way for the study of non-equilibrium processes^{5) 7)}. This may be seen from the old observation that, if the system Σ , in a mixture U , is left to follow its quantum-mechanical course undisturbed, the entropy S is a constant:

$$\begin{aligned} S(t) &= -k \operatorname{Trace} \{U(t) \log U(t)\} \\ &= -k \operatorname{Trace} \{e^{iHt} U_0 \bar{e}^{iHt} \cdot e^{iHt} \log U_0 \bar{e}^{iHt}\} \\ &= -k \operatorname{Trace} \{U_0 \log U_0\} = S(0). \end{aligned} \quad (9)$$

Obviously, therefore, an increase in entropy can only arise from outside interference, i.e. by the actions of the observer and his apparatus. Furthermore, there are always idealized observers (those who observe quantities commuting with the given density matrix) whose measurements will not produce an approach towards equilibrium. It seems, therefore, unavoidable to introduce "random" observers, or other "randomization" processes into the concepts of non-equilibrium statistical mechanics. These then allow a proof of the ergodic theorem and its corollary, the H -theorem^{1) 6)}.

What the significance of this randomization process in non-equilibrium statistical mechanics is, is as yet unclear. The purpose of this paper has been to point out that this unsolved difficulty in no way interferes with the much simpler problem of the foundation of *equilibrium* statistical mechanics.

I am indebted to Professors N. AUSTERN, J. M. BLATT and S. T. BUTLER for discussions, and to Professor M. FIERZ for reading the manuscript.

References

- ¹⁾ M. FIERZ, *Helv. Phys. Acta* **28**, 705 (1955).
 - ²⁾ E. T. JAYNES, *Phys. Rev.* **106**, 620 (1957) and **108**, 171 (1957).
 - ³⁾ P. CORINALDESI and A. LOINGER, «Max-Planck-Festschrift» (in the press).
 - ⁴⁾ Ref. ¹⁾, footnote p. 713.
 - ⁵⁾ V. NEUMANN, «Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik» (Berlin 1932).
 - ⁶⁾ W. PAULI, «Probleme der Modernen Physik», p. 30 (Leipzig 1928).
 - ⁷⁾ W. PAULI and M. FIERZ, *Z. Phys.* **106**, 572 (1937).
-

Totaler Wirkungsquerschnitt von N^{15} und O^{18} für Neutronen im MeV-Energiebereich

von L. Schellenberg, E. Baumgartner, P. Huber und F. Seiler

(5. V. 1959)

Summary. The total cross-section of O^{18} for neutrons in the energy-range from 2.82–4.17 MeV and of N^{15} in the energy-range from 2.80–3.62 MeV has been measured by means of a conventional transmission experiment using the $d-d$ reaction as neutron source. For N^{16} a level at 5.26 MeV excitation energy has been found. Possible spin and parity assignments are $3\pm$ or less probable 4^+ or 2^- . For O^{18} the cross-section shows a complex structure with 4 distinct maxima. Due to overlapping resonances and possible inelastic scattering an interpretation is difficult. However, by making some simplifying assumptions a reasonable fit to the data was obtained with levels at 6.83, 6.97, 7.26 and 7.73 MeV excitation energy and the spin and parity assignments $3/2^+$ and $1/2^-$, $1/2^-$, $1/2^-$ respectively.

1. Einleitung

Die Kenntnis des totalen Neutronenquerschnittes gestattet die Bestimmung der Energie und Breite der Niveaus im Zwischenkern. Allerdings genügt die Kenntnis des totalen Querschnitts im allgemeinen nicht, um Spin und Parität des Zustands eindeutig festzulegen. Erst die Messung der Winkelverteilung oder des Polarisationsgrades der gestreuten Neutronen als Funktion der Energie ermöglicht die Bestimmung des Spins und der Parität des Niveaus.

Ein vollständiges Niveauschema zu kennen, ist besonders für leichte Kerne von Interesse, um Anhaltspunkte für eine Theorie der Kernkräfte zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe eines Transmissions-experiments der Verlauf des totalen Querschnitts des Stickstoff-Isotops N^{15} im Energiegebiet von 2,80–3,62 MeV und des Sauerstoff-Isotops O^{18} im Energiegebiet von 2,82–4,17 MeV untersucht. Messungen über das Niveauschema des Zwischenkerns O^{19} liegen bisher keine vor. Für N^{16} überschneiden sich die von E. K. WARBURTON und J. N. McGRUER¹⁾ mit der $N^{15}(d, p)N^{16}$ -Reaktion erhaltenen Messergebnisse mit den hier dargestellten.

2. Apparatur und Messmethode

2.1. Neutronenquelle. Als Neutronenquelle diente die $d-d$ -Reaktion. Der benutzte Kaskadengenerator von der Firma E. Haefely wurde bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben^{2) 3)}.

Zur Erzeugung der Neutronen fand sowohl ein Gas- als auch ein Eis-target Verwendung.

Für die Messungen mit dem Gastarget wurde eine Koinzidenzanordnung benützt, bei der als Koinzidenzpartner die in der $d-d$ -Reaktion gleichzeitig entstehenden He^3 -Kerne und Neutronen verwendet wurden. Durch den fest gewählten He^3 -Rückstosswinkel von 90° war die Neutronenenergie als Funktion des Bestrahlungswinkels (Winkel zwischen der Achse des D^+ -Strahles und der Bestrahlungsrichtung der Neutronen) und der D^+ -Energie gegeben. Die Neutronenenergie konnte zwischen 2,8

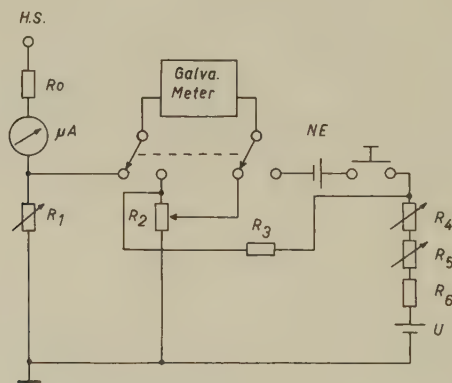


Fig. 1

Kompensationsschaltung zur Hochspannungsmessung

$R_0 = 1,145 \cdot 10^{10} \Omega$; $R_1 = 10^3 \pm 50 \Omega$; $R_2 = 10^3 \Omega$ Helipot;

$R_3 = 10,187 \cdot 10^3 \Omega$ Siliconband; $R_4 = 5 \cdot 10^3 \Omega$;

$R_5 = 50 \Omega$; $R_6 = 7 \cdot 10^3 \Omega$; $U = 2 \text{ V}$; $NE = 1,0187 \text{ V}$

und 3,7 MeV variiert werden, der zugehörige Bestrahlungswinkel lag dann zwischen 62° und 42° . Eine ausführliche Beschreibung des Gastargets sowie Einzelheiten der dabei verwendeten dünnen Aluminiumfolien finden sich in früheren Publikationen^{4) 5)}.

Bei dem Eis-target wurden die verschiedenen Neutronenenergien durch die Variation der D^+ -Energie zwischen 300 und 1050 keV und des Bestrahlungswinkels erhalten. Die Berechnung der Neutronenenergien erfolgte nach den Tabellen von FOWLER und BROLLEY⁶⁾.

Alle Messungen mit Neutronenenergien grösser als 3,22 MeV wurden unter 0° ausgeführt. Für kleinere Neutronenenergien betrug der Bestrah-

lungswinkel 40° , 60° , 70° und 80° , wobei durch geeignete Wahl der D^+ -Energie Kontrollmessungen mit der gleichen Neutronenenergie unter verschiedenem Winkel ausgeführt wurden.

Die Stromstärke betrug $10 \mu A$, um ein zu schnelles Abschmelzen des Eistargets zu vermeiden.

Zur genauen Spannungseinstellung diente eine Kompensationsschaltung (Fig. 1). Im Batteriekreis U fließt ein konstanter Strom von $100 \mu A$. Der Widerstand R_1 ist so justiert, dass an dem Helipot R_2 die Einstellung $1 k\Omega$ der Hochspannung $1 MV$ entspricht. Die Kontrolle des Stromes im Batteriekreis U erfolgt durch eine weitere Kompensationsschaltung mit Hilfe des Normalelements NE .

Zur Eichung und Kontrolle der Spannung des Kaskadengenerators wurden die γ -Resonanzen der $F^{19}(p, \alpha \gamma)O^{*16}$ -Reaktion verwendet⁷⁾.

2.2. Energiespektrum der Neutronen. Die Energieverschmierung der d - t -Neutronen betrug bei der Messung mit dem Eistarget zwischen 40 und 70 keV. Diese Verschmierung wird durch verschiedene Faktoren bestimmt.

1. Der Hauptanteil wird durch das von der endlichen Targetdicke herührende Energiespektrum der D^+ -Ionen verursacht. Die minimale Targetdicke, die bei den in 2.3 diskutierten Untergrundverhältnissen noch zuverlässige Messungen gestattete, betrug 40 keV. Die entsprechende Grösse der Verschmierung der Neutronen ist eine Funktion der D^+ -Ionenenergie und des Bestrahlungswinkels, gemäss der Gleichung:

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial E_d} \right)_{\Theta_n = \text{const}} = \frac{1}{4} \left(1 + \cos^2 \Theta_n + \cos \Theta_n \sqrt{2 + \frac{6Q}{E_d} + \cos^2 \Theta_n} \right) - \frac{3}{4} \left(\frac{\frac{Q}{E_d} \cdot \cos \Theta_n}{\sqrt{2 + \frac{6Q}{E_d} + \cos^2 \Theta_n}} \right). \quad (1)$$

Hier bedeuten E_n und E_d die Neutronen bzw. D^+ -Ionenenergie, Q die Reaktionsenergie der d - d -Reaktion und Θ_n der Bestrahlungswinkel. Für Neutronen unter 0° ergibt sich bei Vernachlässigung der Energieabhängigkeit des d - d -Querschnitts eine Verschmierung von 55 keV. Bei grösseren Bestrahlungswinkeln können, wie aus Gleichung (1) ersichtlich, dickere Targets benützt werden, wenn die gleiche Neutronenenergieverschmierung wie unter 0° vorgegeben wird. Die Bestimmung der Targetdicke erfolgte unter der Annahme einer homogenen Eisschicht, durch Vergleich ihrer Neutronenausbeute mit der eines dicken Eistargets⁸⁾.

Nun können aber aus verschiedenen Gründen Inhomogenitäten der Eisschicht auftreten.

a) Wird auf eine mit flüssiger Luft gekühlte Kupferplatte D_2O -Dampf kondensiert, so bildet sich keine klare Eisschicht, sondern ein schneeartiger Belag, dessen Homogenität örtliche Schwankungen aufweist. Eine widerstandsfähige Eisschicht konnte durch langsame Abkühlung des Targets von der Raum- auf die Betriebstemperatur während der Kondensation des Wasserdampfes hergestellt werden.

b) Die als Targetträger verwendete Kupferplatte muss sorgfältig poliert sein, da Unebenheiten die Bildung einer Eisschicht konstanter Dicke erschweren.

c) Eine Inhomogenität der Eisschicht kann auch durch ungleichmäßiges Abtragen des Targets während der Bestrahlung mit D^+ -Ionen auftreten, verursacht durch die Änderung der Stromdichte über dem Targetfleck und durch örtlich verschiedene Widerstandsfähigkeit des Targets. Die besten Ergebnisse wurden mit einer klaren Eisschicht erhalten.

2. Der einfallende D^+ -Strahl besitzt eine Energiebreite hervorgerufen durch die Welligkeit des Kaskadengenerators und das Energiespektrum der Ionenquelle. Mit den γ -Resonanzen der $F^{19}(p, a\gamma)O^{*16}$ -Reaktion wurde bei einem Strom von $6-8 \mu A$ eine Verschmierung des D^+ -Strahles von 10 keV gemessen. Das bedeutet für Neutronen unter 0° ein Beitrag zur Energiebreite von ca. 14 keV.

3. Zeitlich langsame Veränderung der Hochspannung von ± 3 kV.

4. Endlicher Öffnungswinkel von 2° zwischen Target und Neutronenzähler. Der Anteil an der Energieverschmierung ist abhängig vom Bestrahlungswinkel und der D^+ -Energie:

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial \Theta_n} \right)_{E_d = \text{const}} = - \frac{E_d \sin \Theta_n}{4} \left(2 \cos \Theta_n + \sqrt{2 + \frac{6Q}{E_d} + \cos^2 \Theta_n} + \frac{\cos^2 \Theta_n}{\sqrt{2 + \frac{6Q}{E_d} + \cos^2 \Theta_n}} \right). \quad (2)$$

Für Neutronen unter 0° ist der Beitrag zur Verschmierung am kleinsten und beträgt für den gegebenen Öffnungswinkel von 2° 1,5 keV. Bei grösseren Winkeln steigt dieser Wert rasch an und hat z. B. bei 60° einen mittleren Betrag von 20 keV.

Der wesentliche Beitrag zu der Breite des Neutronenspektrums rührt also von der Dicke des Eistargets her. Der Einfluss der anderen kleineren Grössen wurde durch quadratische Addition aller Anteile erhalten.

Der Beitrag der Neutronen vom Targetträger zu dem Neutronenspektrum wurde nicht berücksichtigt, da diese Neutronen bei der Messung des totalen Querschnitts eliminiert werden können (siehe 2.3).

2.3. *Messmethode.* Die Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts σ erfolgte mit einem Transmissionsexperiment. Man misst die Schwächung eines Neutronenstrahls der Intensität I_0 durch einen Streukörper

der Dicke l , welcher n Kerne pro Volumeneinheit aufweist. Ist I der durchgelassene Anteil der Intensität I_0 , so gilt für die Transmission T

$$T = I/I_0 = e^{-n\sigma l}. \quad (3)$$

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (3) ist, dass der Neutronenzähler keine Neutronen registriert, die im Streukörper gestreut werden. Die endliche Grösse des Neutronenzählers und des Streukörpers bedingt eine Korrektur des Querschnitts, um den Einfluss der Vorwärtstreuung und Mehrfachstreuung der Neutronen im Streukörper zu berücksichtigen. Die Berechnung dieser Effekte für verschiedene geometrische Anordnungen ist von mehreren Autoren ausgeführt worden. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei D. W. MILLER⁹⁾. Eine Abschätzung der Grösse der Korrektur, unter der Annahme einer isotropen Winkelverteilung der gestreuten Neutronen, für die in 2.4 und 2.5 angegebenen geometrischen Dimensionen, ergab eine vernachlässigbar kleine Korrektur des Querschnitts von der Grössenordnung $0,5\%$.

Für unseren Fall ist die Gleichung (3) noch zu modifizieren, da den folgenden Effekten Rechnung getragen werden muss:

1. Die zu untersuchenden Isotope standen als Gasgemische in Stahlbehältern zur Verfügung (siehe 2.4). Das bedingt eine Differenzmessung zur Bestimmung des Anteils der Fremdkomponenten (Behälter, Fremdisotop im Gas) an der totalen Transmission des Gasgemisches.

2. Der Vergleich der verschiedenen gemessenen Intensitäten setzt ihre Normierung auf gleiche primäre Neutronenzahl voraus, was mit Hilfe eines Monitors geschieht.

3. Mit einem Absorber bekannter Transmission T liess sich der Anteil der im Raum gestreuten Neutronen, die vom Neutronenzähler registriert werden, bestimmen. Um den Grenzfall $T \rightarrow 0$ mit Absorbern der gleichen geometrischen Form, wie die der Gasbehälter, zu verwirklichen, wurde ein voller Plexiglas- bzw. Eisenzyylinder benützt. Ihre berechnete Transmission $T(E_n)$ betrug ungefähr $0,6\%$, so dass in sehr guter Näherung mit dem Absorber nur gestreute Neutronen von dem Neutronenzähler registriert werden.

4. Auf dem Targetträger bildet sich während der Bestrahlung ein sekundäres Target. Die hier erzeugten Neutronen besitzen eine etwas kleinere Energie, können aber in dem Neutronenzähler nicht von den Neutronen des Eistargets unterschieden werden. Ihr Beitrag zu den gemessenen Stosszahlen wird durch eine zweite Messung der Transmission der einzelnen Streukörper ohne Eistarget bestimmt, unter Berücksichtigung des Energieverlusts der D^+ -Ionen in der zugehörigen Eisschicht.

Zur Bestimmung des totalen Querschnitts wurden also drei Messungen mit dem Eistarget ausgeführt. Für die auf gleichen Monitor normierten

gemessenen Stosszahlen der beiden Streukörper und des Absorbers gelten dann die Gleichungen:

$$I_G^a = T^a \cdot N^a + T^b \cdot N^b + U^a \quad (4.1)$$

$$I_F^a = N^a + N^b + U^a \quad (4.2)$$

$$I_A^a = U^a \quad (4.3)$$

Hier bedeuten:

I Stosszahl des Neutronenzählers.

N Transmission der Fremdkomponenten mal normierter Primärintensität.

U Beitrag zur Stosszahl der vom Raum in den Zähler gestreuten Neutronen.

T Transmission des untersuchten Isotops.

die unteren Indizes.

G vorgegebenes Gasgemisch in Streukörper.

F Fremdkomponenten (Behälter, fremd Isotop).

A Absorber.

die oberen Indizes

a Grössen, die durch Messung mit Eistarget bestimmt werden;

b Grössen, die durch Messung ohne Eistarget bestimmt werden.

Mit der Gleichung (4.3) wird U^a aus den Gleichungen (4.1) und (4.2) eliminiert.

Weitere drei Messungen mit den Streukörpern und dem Absorber ohne Eistarget geben den Anteil der Neutronen vom Targetträger. Die mit Hilfe des Monitors auf U^b korrigierten Stosszahlen I_G und I_F müssen auf den gleichen D⁺-Strom bezogen werden, wie die entsprechenden Messungen zu den Gleichungen (4). Hierzu dient ein früher beschriebener Stromintegrator⁸⁾. Für die so normierten Stosszahlen der Messung ohne Eistarget gelten dann die Gleichungen:

$$I_G^b = T^b \cdot N^b + U^b \quad (5.1)$$

$$I_F^b = N^b + U^b \quad (5.2)$$

$$I_A^b = U^b. \quad (5.3)$$

Wiederum kann U^b eliminiert werden und dann ist mit den Gleichungen (5) der Beitrag $T^b \cdot N^b$ und analog N^b in den Gleichungen (4) bekannt. Damit erhält man schliesslich für den totalen Querschnitt des zu untersuchenden Isotops:

$$\sigma = \frac{1}{n \cdot l} \ln \frac{(I_G^a - I_A^a) - (I_G^b - I_A^b)}{(I_F^a - I_A^a) - (I_F^b - I_A^b)}. \quad (6)$$

Die beiden Messreihen mit und ohne Eistarget wurden in der Reihenfolge ohne – mit – ohne Eistarget ausgeführt. Eine Messreihe setzte sich aus 10–20 Einzelmessungen mit den Streukörpern und dem Absorber

zusammen. Der Wechsel der Streukörper erfolgte alle 2–3 Minuten, um zeitliche Schwankungen des Neutronenuntergrunds möglichst herauszumitteln. Die totale Messzeit, um einen Punkt des totalen Querschnitts zu erhalten, betrug je nach D^+ -Energie und Bestrahlungswinkel 2 bis 4 Stunden.

2.4. Streukörper. Die zu untersuchenden Isotope standen als Gasgemische von N^{15}/N^{14} bzw. O^{18}/O^{16} zur Verfügung. Als Behälter für diese Gase wurden Stahlzylinder gewählt. Ihre geometrischen Dimensionen sind durch die verlangte Absorberdicke, also der Transmission, bestimmt. Die Wahl der optimalen Transmission bei vorgegebener Menge des Absorbers und bestimmtem Neutronenuntergrund wurde von ROSE und SHAPIRO behandelt¹⁰⁾. Optimale Transmission bedeutet diejenige Transmission, bei der für eine bestimmte Messzeit der kleinste statistische Fehler erreicht wird. Es wird gezeigt, dass der statistische Fehler nicht sehr kritisch ist in bezug auf eine Abweichung von der optimalen Transmission. Da im vorliegenden Fall die Hauptungenauigkeit des gemessenen Querschnitts von den statistischen Fehlern der Stosszahlen herrührt, ist es jedoch wichtig, ungefähr im Bereich der optimalen Transmission zu arbeiten.

Für N^{15} wurden die Dimensionen der Streukörper aus folgenden Daten bestimmt. Es standen 5 g N^{15} in einem Gasgemisch von 63% N^{15} und 37% N^{14} zur Verfügung. Das Gebiet der optimalen Transmission liegt dann zwischen 0,4 und 0,7. Um diese Transmission mit der geringen Menge N^{15} zu erfüllen, betrug der Innendurchmesser des Stahlzylinders nur 1,3 cm, bei einer Länge von 30 cm und einer Wandstärke von 1,5 mm. Das Gasgemisch steht unter einem Druck von 190 atü. Als Absorber wurde ein Plexiglasstab mit den gleichen geometrischen Dimensionen wie die beiden Stahlzylinder verwendet. Für die Messungen mit O^{18} wurde ein Gasgemisch von O^{18}/O^{16} benutzt. Das Gas wurde durch Elektrolyse aus $D_2O^{18/16}$ gewonnen. Die total erhaltene Menge Sauerstoff betrug 27,9 g. Eine massenspektrometrische Analyse des Gases ergab einen Gehalt von 46,6% O^{18} und 53,4% O^{16} . Die Transmission berechnet sich zu 0,4–0,7. Als Dimensionen der Streukörper wurde berechnet: Länge 22 cm, Innendurchmesser 2,2 cm, Wandstärke 3 mm. Als Absorber diente ein voller Eisenzylinder.

2.5. Experimentelle Anordnung. Als Neutronenzähler wurde ein Hornyak-Detektor¹¹⁾ verwendet, dessen Scintillationen mit einem RCA 5819 Photo-Multiplier nachgewiesen wurden. Der Durchmesser des Hornyak-Detektors betrug 0,9 cm bei den Messungen mit N^{15} und 2,54 cm bei den Messungen mit O^{18} . Der Monitor für Neutronen war gleichfalls ein Hornyak-Detektor, der schon bei früheren Messungen¹²⁾ verwendet wurde.

Die Empfindlichkeit der Zähler wurde vor und nach jeder Messreihe mit einer 100 mC Ra-Be-Quelle in einer Standardstellung kontrolliert.

Die Streukörper sowie der Neutronenzähler waren auf einem um das Targetzentrum drehbaren leichten aber stabilen Aluminiumgestell montiert. Damit liessen sich einfach verschiedene Winkel in bezug auf die D^+ -Einfallrichtung einstellen, die an einem Teilkreis abgelesen werden konnten. Die Streukörper waren auf einem Kreuz befestigt, das drehbar im Gestell montiert war. Der Wechsel der Streukörper erfolgte mit einer Fernbedienung durch Lösen der Arretierung des sich im Neutronenstrahl befindenden Streukörpers. Die Drehung des Kreuzes wird durch ein an



Ansicht der Messanordnung

einem Seilzug befestigtes Gegengewicht hervorgerufen. Mit dem Seilzug ist eine Kupferscheibe verbunden, die sich im Feld eines starken Permanentmagneten befindet. Durch diese Wirbelstrombremse wird die Winkelgeschwindigkeit der Streukörper so vermindert, dass eine zu starke mechanische Beanspruchung des Gestells beim Aufschlagen der Streukörper vermieden wird. Mit dieser Anordnung liessen sich die Streukörper genau reproduzierbar in die Verbindungslinie Target-Neutronenzähler schwenken.

Die Distanz Target-Detektor betrug 58 cm. Der Streukörper befand sich in der Mitte zwischen Target und Zähler. Zur örtlichen Festlegung des Targetflecks diente eine 4- bzw. 6-mm-Blende im D^+ -Strahl, je nach den verwendeten Streukörpern.

Oberhalb des Targets ist ein mit flüssiger Luft gekühlter Kanal angebracht, um die Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Target während der Bestrahlung zu vermindern.

Die Position des Monitors wurde so gewählt, dass sie derjenigen des Neutronenzählers für einen Winkel von 20° entspricht. Mit dieser Aufstellung in der Nachbarschaft des Neutronenzählers wurde versucht, Fehler von ortsabhängigen Schwankungen zu vermeiden.

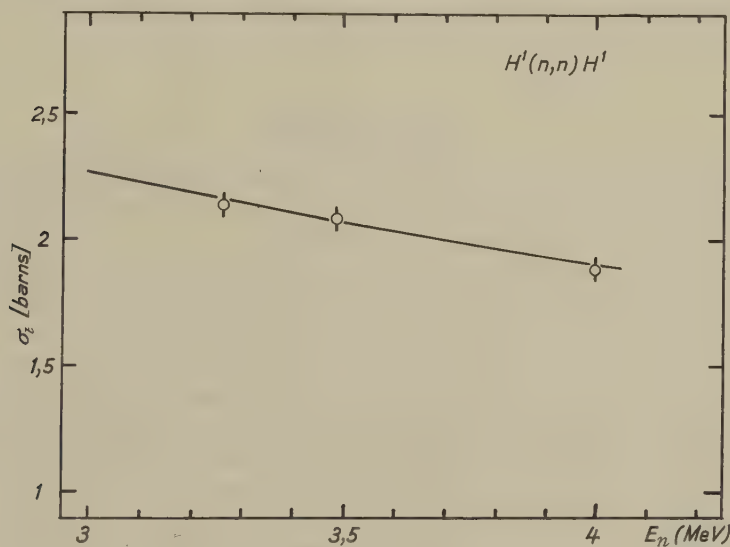


Fig. 2

Kontrollmessungen mit H^1 . Die ausgezogene Kurve ist aus «Neutron-cross-sections»¹³⁾ entnommen

Grosse Sorgfalt wurde auf die genaue Justierung der Streukörper in die Verbindungslinie Targetmitte-Zählermitte gelegt, da wegen der geringen zur Verfügung stehenden Gasmenge die Toleranzen für eine Abweichung von der Achse möglichst klein gehalten werden mussten.

Zur Justierung diente ein Fernrohr am Ort des Neutronenzählers. Die Achse Target-Zähler war auf den Streukörpern markiert: Auf der Seite gegen den Neutronenzähler durch ein Kreuz auf dem Streukörper, auf der Seite gegen das Target durch eine aufsetzbare Scheibe, auf der ebenfalls ein Kreuz eingraviert war. Das Targetzentrum wurde gleichfalls

durch ein Kreuz an dem Target gekennzeichnet. Damit liessen sich die Streukörper in die Achse Target-Zähler einstellen.

Auch die genaue Position des Neutronenzählers konnte mit dem Fernrohr bestimmt werden. Mit Hilfe einer weiteren Markierung am Ort des Hornyak-Kristalls wurde der Durchstosspunkt der Achse Target-Zähler markiert. Nach Auswechseln des Fernrohrs mit dem Neutronenzähler liess sich das Zentrum desselben auf diese Marke einstellen.

Zur Kontrolle der gesamten Anordnung wurde mit den gleichen Behältern die bekannte Transmission von H_2 bestimmt. In Figur 2 ist der nach Gleichung (6) berechnete Wirkungsquerschnitt für drei verschiedene Energien angegeben. Die Messpunkte sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen. Die angegebenen Fehler sind die statistischen. Der aus den Neutron-cross-sections¹³⁾ entnommene Verlauf des Querschnitts wird durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben.

4. Ergebnisse für N^{15}

Der totale Querschnitt von N^{15} für Neutronen wurde in dem Energiegebiet von 2,80–3,62 MeV gemessen. Teilresultate dieser Messung wurden bereits in einer früheren Arbeit publiziert¹⁴⁾.

Figur 3 zeigt den gemessenen Verlauf des Querschnitts. Die angegebenen Fehler sind die statistischen. Eine Korrektur für Vorwärtsstreuung der Neutronen an N^{15} wurde nach 2.3 nicht angebracht.

Da das erste angeregte Niveau von N^{15} erst bei 5,28 MeV liegt¹⁵⁾, ist inelastische Streuung energetisch unmöglich. Ausser der (n, γ) -Reaktion, die in dem untersuchten Energiegebiet keinen wesentlichen Beitrag zum totalen Querschnitt liefert, sind keine anderen Reaktionen energetisch möglich. Der totale Wirkungsquerschnitt wird daher nur durch elastische Streuung zustande kommen.

Die Anregungsenergie im Zwischenkern N^{16} ergibt sich aus der Gleichung

$$E^* = B + \frac{M}{M+m} \cdot E_n \quad (\text{MeV}). \quad (7)$$

B ist die Bindungsenergie¹⁵⁾ des Neutrons für den N^{15} -Kern, M und m die Masse des N^{15} -Kerns bzw. des Neutrons. Für die Reaktion $N^{15}(n, n)N^{15}$ ergibt dies

$$E^* = 2,49 + 0,94 \cdot E_n \quad (\text{MeV}). \quad (8)$$

In dem gemessenen Energiegebiet des totalen Querschnitts tritt eine isolierte Resonanz auf. Die Analyse des Querschnitts erfolgt nach dem Ansatz von BREIT-WIGNER¹⁶⁾.

Zur Bestimmung der Resonanzparameter ist die Kenntnis der Potentialstreuung nötig. Ihre Grösse ist durch den Verlauf des Querschnitts

ausserhalb des Resonanzgebietes gegeben. Die Potentialphasen $(\delta_l)_p$ (l = Bahndrehimpuls) wurden mit dem Modell der Streuung an einer harten Kugel bestimmt. Um die durch den gemessenen Verlauf des Querschnitts verlangte Potentialstreuung zu erhalten, wurde ein Radius von $R = 4,8 \cdot 10^{-13}$ cm für alle l -Werte gewählt. Damit werden die Potentialphasen für eine Neutronenenergie von 2,96 MeV

$$\delta_0 = -96,5^\circ \quad \delta_1 = -37,2^\circ \quad \delta_2 = -8,5^\circ.$$

Die ausgezogene Kurve in Fig. 3 gibt den berechneten Verlauf der Streuung an einer harten Kugel wieder.

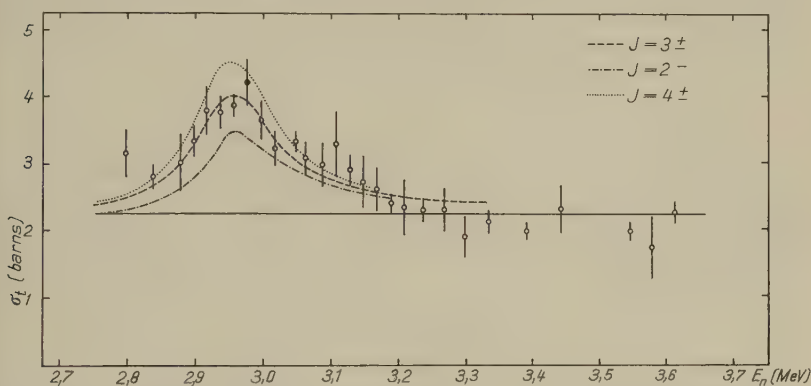


Fig. 3

Totaler Wirkungsquerschnitt von N^{15} für Neutronen. Die ausgezogene Kurve gibt die harte Kugelstreuung wieder, berechnet für einen Radius von $R = 4,8 \cdot 10^{-13}$ cm. Der Verlauf des Querschnitts im Bereich der Resonanz ist für verschiedene J -Werte eingezeichnet.

Die Resonanzenergie im Laborsystem bestimmt sich zu $2,96 \pm 0,03$ MeV. Die Anregungsenergie im Zwischenkern N^{16} beträgt nach Gleichung (8) 5,26 MeV. Die Halbwertsbreite ist 150 ± 30 keV. Der Resonanzbeitrag zum totalen Querschnitt $\Delta\sigma_r$, d. h. die Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Wert des Querschnitts beim Durchlaufen der Resonanz, beträgt unter Berücksichtigung der Unsicherheit der harten Kugelstreuung 1,3–2,0 barns. In der Tabelle 1 sind die für verschiedene totale Drehimpulse J berechneten $\Delta\sigma_r$ angegeben. Die $\Delta\sigma_r$ werden nach der Gleichung¹⁶⁾

$$\Delta\sigma_r = \frac{4\pi}{k^2} \frac{2J+1}{(2S+1)(2I+1)} \quad (9)$$

erhalten.

Es bedeuten: J totaler Drehimpuls des angeregten Niveaus
 I totaler Drehimpuls des Grundzustands von N^{15}
 S Spin des Neutrons
 k Wellenzahl.

Der Grundzustand des N^{15} hat $I = 1/2$, die Parität ist negativ. Damit erhält man für die Reaktion $N^{15}(n, n)N^{15}$

$$\Delta\sigma_r = \frac{4\pi}{k^2} \frac{2J+1}{4}. \quad (10)$$

Ein Vergleich mit dem aus der Messung bestimmten $(\Delta\sigma_r)_{\text{exp}}$ zeigt die beste Übereinstimmung für $J = 3^\pm$. $J = 2^\pm$ und 4^\pm können aber nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Tabelle 1

Daten zur Berechnung der Resonanzparameter für die Reaktion $N^{15}(n, n)N^{15}$. Als Funktion des Gesamtdrehimpulses ist $\Delta\sigma_r$, die reduzierte Breite γ^2 und deren Verhältnis zur Wigner-Limite γ_w^2 angegeben für eine Neutronenenergie von 2,96 MeV (Labor-System).

J	$\Delta\sigma_r \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$	$\gamma^2 \cdot 10^{12} \text{ MeV cm}$	γ^2/γ_w^2
0 ⁻ 0 ⁺	0,25	0,021 0,029	0,016 0,021
1 ⁻ 1 ⁺	0,76	0,021 0,029	0,016 0,021
2 ⁻ 2 ⁺	1,27	0,068 0,029	0,049 0,021
3 ⁻ 3 ⁺	1,78	0,068 0,40	0,049 0,29
4 ⁻ 4 ⁺	2,28	4,3 0,40	3,1 0,29

Die Berechnung des Resonanzverlaufes für verschiedene J -Werte mit den experimentell bestimmten Resonanzparametern E_r und Γ , wobei die Änderung von Γ mit der Energie berücksichtigt wurde gemäss Gleichung¹⁶⁾

$$\Gamma = 2 k v_l \gamma^2, \quad (11)$$

(γ^2 reduzierte Breite, v_l Durchdringungsfaktor) ergibt, dass eine 2⁺-Resonanz wegen der starken Interferenz mit der $l = 1$ Partialwelle ausgeschlossen ist. In Figur 3 ist der Verlauf des totalen Wirkungsquerschnitts für verschiedene J -Werte eingetragen. Die 3⁺ und 3⁻ wie auch 4⁺ und 4⁻-Resonanzen zeigen nur in den Flanken geringe Unterschiede und sind deshalb durch je eine Kurve dargestellt. Eine Unterscheidung nach verschiedenen l -Werten ist daher auch nicht möglich. Wie man bemerkt, wird der Verlauf durch eine 3[±]-Resonanz gut wiedergegeben.

Die dritte Spalte der Tabelle 1 enthält die reduzierten Breiten γ^2 , berechnet nach Gleichung (11) mit $R = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ und unter der An-

nahme, dass nur der kleinstmögliche Bahndrehimpuls eine Rolle spielt. In der letzten Spalte ist deren Verhältnis zur Wigner-Limite¹⁷⁾

$$\gamma_w^2 = \frac{3 \hbar^2}{2 m R} \quad (12)$$

eingetragen, wobei $\gamma^2/\gamma_w^2 \ll 1$ sein sollte.

Aus der Grösse des Verhältnisses ist ersichtlich, dass eine 4^- -Resonanz ausgeschlossen werden kann.

Als mögliche J -Werte ergeben sich also $J = 3^+$, wobei wegen des kleineren Verhältnisses der reduzierten Breite zur Wigner-Limite einer $J = 3^-$ -Resonanz eine grössere Wahrscheinlichkeit zukommt. Nicht eindeutig ausgeschlossen werden können eine 2^- - oder eine 4^+ -Resonanz.

Zur genaueren Bestimmung der J - und l -Werte des angeregten Niveaus in N^{16} werden zur Zeit Messungen des differentiellen Querschnitts ausgeführt.

Eine von E. K. WARBURTON und J. N. McGRUER vorgenommene Messung der $N^{15}(d, p)N^{16}$ -Reaktion zeigt eine gute Übereinstimmung mit unserem Resultat¹⁾. Die Autoren fanden ein Niveau bei $5,25 \pm 0,05$ MeV Anregungsenergie. Die Messung des Protonenspektrums unter $12,6^\circ$ bei einer Deuteronenenergie von 14,8 MeV ergab eine Halbwertsbreite von 300 ± 50 keV.

Resultate für O^{18}

Der totale Querschnitt von O^{18} für Neutronen wurde in dem Energiegebiet von 2,82–4,17 MeV gemessen. Für den Zwischenkern O^{19} wird die Anregungsenergie nach Gleichung (7) erhalten.

$$E^* = 3,956 + 0,943 E_n \text{ (MeV)}. \quad (13)$$

Als Wert für die Bindungsenergie wurde 3,956 MeV benützt¹⁵⁾. Der untersuchte Neutronenenergiebereich entspricht also nach Gleichung (13) einer Anregungsenergie von 6,61–7,89 MeV.

Neben elastischer Streuung ist hier auch inelastische Streuung energetisch möglich, da das erste angeregte Niveau von O^{18} bei 1,99 MeV auftritt¹⁵⁾. Weitere Niveaus wurden bei 3,53 und 3,93 MeV gefunden¹⁸⁾ ¹⁹⁾.

Ausser der (n, γ) -Reaktion, deren Beitrag vernachlässigt werden kann, ist nur noch die (n, α) -Reaktion energetisch möglich. Ihr Schwellwert von 4,11 MeV Laborenergie liegt an der oberen Grenze des Messbereichs und liefert dort noch keinen merklichen Beitrag zum totalen Querschnitt.

Der Grundzustand des O^{18} hat den totalen Drehimpuls $J = 0$ und die Parität ist positiv. Der totale Querschnitt lässt sich dann für elastische Streuung nach BLOCH²⁰⁾ und anderen auf die folgende Weise darstellen:

$$\sigma_t = \frac{4 \pi}{k^2} \sum_l [(l+1) \sin^2 \delta_l^{l+1/2} + l \sin^2 \delta_l^{l-1/2}]. \quad (14)$$

Hier bedeutet δ die Phase der partiellen Streuwelle und l den Bahndrehimpuls. Die Resonanzphase ist gegeben durch

$$\delta_l^J = \arctg \frac{\Gamma_l^J/2}{E_l^J + \Delta_l^J - E} + (\delta_l^J)_P. \quad (15)$$

J ist der totale Drehimpuls des Niveaus im Zwischenkern, $l = J \pm 1/2$, Γ_l^J die experimentell bestimmte Halbwertsbreite der Resonanz, deren Energieabhängigkeit nach Gleichung (11) berücksichtigt wird. E_l^J die Resonanzenergie, $(\delta_l^J)_P$ die Potentialphase. Δ_l^J der Thomasshift²¹⁾, der in unserem Fall vernachlässigt werden konnte.

Treten mehrere Resonanzen auf mit den gleichen J - und l -Werten, so müssen starke Interferenzerscheinungen erwartet werden, wenn die Niveaudistanz D nicht gross gegen Γ ist. Die totale Resonanzphase δ_l^J ergibt sich dann in erster Näherung durch Summation der Tangenten der einzelnen Resonanzphasen $\delta_{l,n}^J$ zu²²⁾

$$\text{tg } \delta_l^J = \sum_n \text{tg } \delta_{l,n}^J \quad (16)$$

wobei jedes $\delta_{l,n}^J$ mit den zugehörigen Resonanz-Parametern $E_{l,n}^J$ und $\Gamma_{l,n}^J$ berechnet wird.

Der $\Delta\sigma_r$ -Wert ist durch die Gleichung (9) gegeben, die für die elastische Streuung von Neutronen an O¹⁸ lautet:

$$\Delta\sigma_r = \frac{4\pi}{k^2} (J + 1/2). \quad (17)$$

Die Bestimmung des J -Wertes aus der Gleichung (17) ist beim Auftreten von sich überlappenden Resonanzen schwierig und lässt sich erst durch die Messung des differentiellen Querschnitts ausführen.

Eine weitere Erschwerung ergibt sich aus dem Auftreten von inelastischer Streuung. Nach den Bohrschen Annahmen über den Verlauf von Kernreaktionen, tritt inelastische Streuung nur nach Bildung des Zwischenkerns auf, d. h. inelastische Streuung ist nur bei Resonanzen zu erwarten. Die Resonanzparameter E_r , J , l und Γ genügen dann nicht mehr zur Berechnung des Resonanzverlaufs. Zusätzlich muss noch das Verzweungsverhältnis der Reaktionswahrscheinlichkeit für elastische und inelastische Streuung bekannt sein, d. h. Γ_{el} und Γ_{inel} . Bezeichnet:

$$p = \frac{\Gamma_{\text{el}}}{\Gamma_{\text{inel}} + \Gamma_{\text{el}}} = \frac{\Gamma_{\text{el}}}{\Gamma} \quad (18)$$

so wird

$$\Delta\sigma_r = \frac{4\pi}{k^2} (J + 1/2) \cdot p. \quad (19)$$

Die Resonanzhöhe wird also beim Auftreten von inelastischer Streuung verkleinert um den Faktor p . Die Gleichung (19) enthält die beiden Parameter J und p . Eine Bestimmung des J -Wertes aus der Resonanz-

höhe ist daher nicht mehr möglich. Zur Analyse der Resonanz ist die Kenntnis des differentiellen Querschnitts notwendig. Treten zusätzlich noch Interferenzerscheinungen zwischen den einzelnen Resonanzen auf, so ist auch damit eine eindeutige Bestimmung der zu den einzelnen Niveaus gehörenden Quantenzahlen ausserordentlich schwierig.

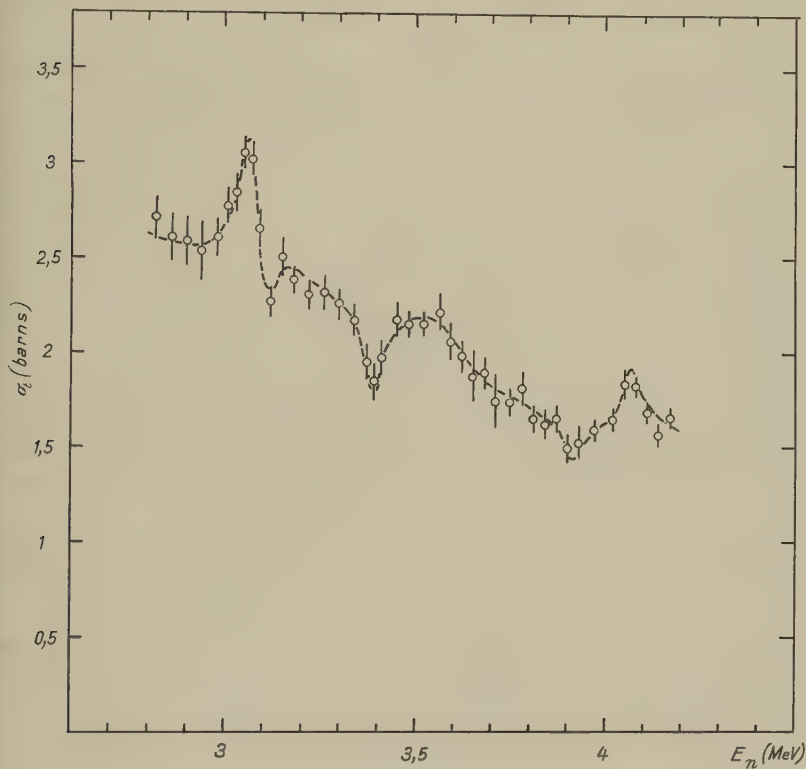


Fig. 4

Gemessener totaler Querschnitt von O^{18} für Neutronen

Figur 4 zeigt den gemessenen Verlauf des totalen Querschnitts. Die Fehler sind die statistischen. Eine Korrektur für Vorwärtsstreuung musste wie in 4 nicht angebracht werden. Das Energiespektrum der Neutronen beträgt ca. 50 keV.

Wie oben ausgeführt wurde, lässt sich aus dem gemessenen totalen Querschnitt allein die Grösse des inelastischen Anteils nicht bestimmen. Es wird nun im folgenden versucht, trotzdem eine theoretische Interpretation des gemessenen Verlaufs zu erhalten, unter der einschränken- den Voraussetzung, dass der inelastische Beitrag vernachlässigt werden kann.

Zur Bestimmung der Resonanzphasen ist es notwendig, den Anteil der Potentialstreuung an der totalen Streuung zu kennen. Wie aus Figur 4 ersichtlich, wird in dem untersuchten Energiegebiet der totale Querschnitt wegen der kleinen Niveaudistanz nirgends durch reine Potentialstreuung gegeben. Nur in einem kleinen Bereich um 3,9 MeV dürfte der

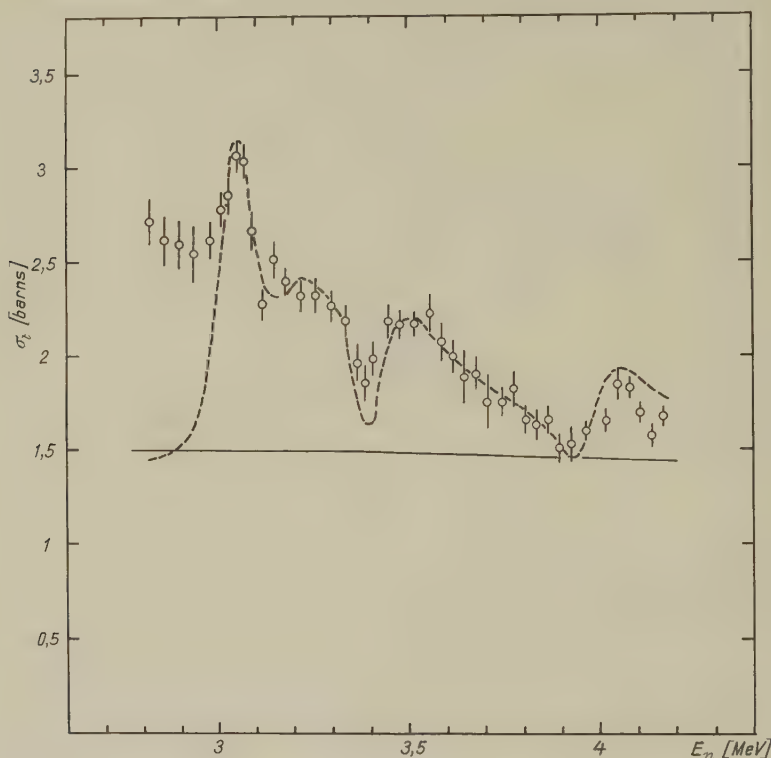


Fig. 5

Verlauf des Querschnitts von O^{18} berechnet unter der Annahme von vier Resonanzen und einer Energiebreite der Neutronen von 50 keV. Die ausgezogene Kurve ist die für einen Radius von $R = 3,85 \cdot 10^{-13}$ cm berechnete Streuung an einer harten Kugel

totale Querschnitt angenähert durch reine Potentialstreuung zustande kommen. Die Potentialphasen wurden daher mit Hilfe des Modells der Streuung an einer harten Kugel für einen Kernradius von $3,85 \cdot 10^{-13}$ cm für alle l -Werte bestimmt. Die mit diesem Kernradius bestimmten Phasen betrugen z. B. für eine Neutronenenergie von 3,8 MeV

$$\delta_0 = -89^\circ \quad \delta_1 = -31,9^\circ \quad \delta_2 = -6,3^\circ.$$

Die mit den so bestimmten Phasen berechnete Streuung ist in Figur 5 eingezeichnet.

Neben der Annahme, dass bei 3,9 MeV der Querschnitt im wesentlichen durch Potentialstreuung gegeben ist, lässt auch ein Vergleich der berechneten Phasen mit den bei ähnlichen Neutronenenergien gemessenen Phasen benachbarter Kerne, speziell bei der Reaktion $^{23}F^{19}(n, n)F^{19}$, und den mit $R = 1,43 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$ cm berechneten Phasen, die Wahl eines Kernradius von $3,85 \cdot 10^{-13}$ cm berechtigt erscheinen.

Tabelle 2

Experimentell bestimmte Resonanzhöhen $(\Delta\sigma_r)_{\text{exp}}$ und auf Energiebreite der Neutronen korrigierte Resonanzhöhen $(\Delta\sigma_r)_k$ für die Reaktion $O^{18}(n, n)O^{18}$.

$E_n(\text{MeV})$	$(\Delta\sigma_r)_{\text{exp}} \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$	$(\Delta\sigma_r)_k \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$
3,05	1,50–1,65	1,75–2,10
3,25	0,72–0,92	0,75–0,97
3,55	0,62–0,80	0,65–0,88
4,05	0,36–0,48	0,43–0,71

Der gemessene Verlauf des Querschnitts lässt auf vier Resonanzen bei Energien von 3,05, 3,20, 3,55 und 4,05 MeV schliessen. In Tabelle 2 sind die aus der gemessenen Kurve entnommenen $(\Delta\sigma_r)_{\text{exp}}$ eingetragen, ohne Berücksichtigung möglicher Interferenzerscheinungen mit der Potentialstreuung. Die Genauigkeit der Bestimmung der $(\Delta\sigma_r)_{\text{exp}}$ ist durch den statistischen Fehler der Messpunkte gegeben. Für einen Vergleich mit den für verschiedene J -Werte berechneten $\Delta\sigma_r$, die als Funktion der

Tabelle 3

$\Delta\sigma_r$ (barns) als Funktion der Neutronen-Energie und des Gesamtdrehimpulses J für $O^{18}(n, n)O^{18}$.

$J \setminus E_n(\text{MeV})$	2,5	3,0	3,5	4,0
$1/2$	1,18	0,98	0,84	0,74
$3/2$	2,36	1,96	1,68	1,48
$5/2$	3,53	2,94	2,52	2,22

Energie in Tabelle 3 dargestellt sind, ist zu beachten, dass die Energieverschmierung der Neutronen von ca. 50 keV eine Verkleinerung der Resonanzhöhen bewirkt, die sich bei den schmalen Resonanzen bei 3,05 und 4,05 besonders stark bemerkbar macht. Daher wurden die experimentellen $(\Delta\sigma_r)_{\text{exp}}$ -Werte mit einem entsprechenden Korrekturfaktor²²⁾ multipliziert, der unter der Annahme einer Breit-Wigner-Form der Resonanz und einem Neutronenspektrum, das einer Gauss-Verteilung entspricht, berechnet wurde. Die Grösse dieses Faktors hängt bei gegebenem

Neutronenspektrum von der Halbwertsbreite der Resonanz ab. Die Grenzen der korrigierten $(\Delta\sigma_r)_k$ sind daher auch durch die Genauigkeit gegeben, mit der die Halbwertsbreite bestimmt werden kann. Die oberen und unteren Grenzen der $(\Delta\sigma_r)_k$ sind in der dritten Spalte der Tabelle 2 angegeben. Ein Vergleich mit den in Tabelle 3 aufgeführten berechneten $\Delta\sigma_r$ ergibt als mögliche J : $3/2^\pm$ bei 3,05 MeV und $1/2^\pm$ bei den übrigen Resonanzen.

Für die Resonanz bei 3,05 MeV folgt also aus dem $\Delta\sigma_r$ -Wert $J = 3/2^\pm$. Die möglichen Bahndrehimpulse sind dann $l = 1$ und $l = 2$. Ein $l = 1$ erscheint wegen der ausgeprägten Interferenz mit der Potentialphase weniger wahrscheinlich.

Die Höhen der drei übrigen Resonanzen können mit $J = 1/2^\pm$ erfüllt werden. Die zugehörigen Bahndrehimpulse sind $l = 0$ und $l = 1$. Wegen der starken Interferenz mit der Potentialphase $(\delta_0)_p \sim 90^\circ$ ist $l = 0$ sehr unwahrscheinlich. Das bedeutet aber, dass die drei benachbarten Resonanzen gleiche J - und l -Werte besitzen und daher starke Interferenzerscheinungen erwartet werden müssen.

Die Bestimmung der Halbwertsbreiten aus dem gemessenen Verlauf des Querschnitts wird durch die zwischen den einzelnen Resonanzen auftretenden Interferenzen erschwert. Es wurde nun versucht, durch Variation der einzelnen Resonanzparameter den berechneten Verlauf des

Tabelle 4
Resonanzparameter für $O^{18}(n, n)O^{18}$.

Nr.	E_r (MeV Lab. Energie)	Γ (MeV)	J	l
R_1	3,05	0,100	3/2	2
R_2	3,20	0,250	1/2	1
R_3	3,50	0,100	1/2	1
R_4	4,00	0,065	1/2	1

Querschnitts der gemessenen Kurve anzupassen. Die beste Beschreibung wurde mit den in Tabelle 4 angegebenen Parametern erhalten. Die Berechnung des Durchdringungsfaktors v_l erfolgte mit einem Radius von $3,85 \cdot 10^{-13}$ cm. Für die Bestimmung der Parameter E_r und Γ wurden aus dem gemessenen Querschnitt die folgenden Angaben entnommen:

Die Resonanzenergie für R_1 sollte mit der Energie der maximalen Resonanzhöhe übereinstimmen, da die Potentialphase δ_2 klein ist. Für R_2 bis R_4 ist wegen $(\delta_1)_p \sim 30^\circ$ die Resonanzenergie kleiner als die durch die maximale Resonanzhöhe bestimmte Energie.

Die Halbwertsbreite Γ_1 kann aus der experimentell bestimmten Breite abgeschätzt werden. Der flache Abfall von R_3 deutet auf den Einfluss

einer zweiten Resonanz in diesem Energiegebiet hin. Das heisst Γ_2 muss von der Grössenordnung der Niveaudistanz D von R_2 und R_3 sein. Zwischen R_2 und R_3 fällt der berechnete Querschnitt wegen der Interferenz mit der entsprechenden Potentialphase ca. 0,2 barns unter die harte Kugelstreuung. Ein Beitrag von R_1 gibt noch eine Vergrösserung von ca. 0,1 barns. In der gemessenen Kurve ist dieses ausgeprägte Minimum nicht völlig aufgelöst. Die Halbwertsbreite dieses Gebietes sollte also von der Grösse der Energiebreite der Neutronen sein. Diese Bedingung führt gleichfalls auf $\Gamma_2 \sim D$. Die Resonanzform von R_4 weist darauf hin, dass der Einfluss der 3 Resonanzen von R_1 bis R_3 klein ist. Das ergibt eine Abschätzung für die Grösse von Γ_3 . Γ_4 kann dann direkt aus der Kurve angegeben werden.

In Figur 5 ist der berechnete Verlauf des totalen Querschnitts eingetragen. Da die gemessene Kurve infolge der Energiebreite der Neutronen eine Verschmierung von ca. 50 keV aufweist, wurde die berechnete Kurve mit dieser Energie verschmiert. Weil im benachbarten Energiegebiet wahrscheinlich weitere Resonanzen vorhanden sind, über deren Einfluss nichts bekannt ist, kann an den Grenzen des Messbereichs eine gute Übereinstimmung nicht erwartet werden. Es zeigt sich, dass trotz der vereinfachten Annahmen (keine inelastische Streuung, Beschreibung des Verlaufs durch eine Breit-Wigner-Formel für isolierte Resonanzen), der komplexe Verlauf recht gut beschrieben wird. Die Abweichung bei 3,40 MeV kann sowohl theoretische wie experimentelle Gründe haben. Einerseits wirken sich die bei der Berechnung gemachten Vernachlässigungen bei der kleinsten Niveaudistanz am stärksten aus, andererseits ist hier der Verlauf auf die verwendete Targetdicke besonders kritisch.

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, wird die Resonanzhöhe beim Auftreten von inelastischer Streuung verkleinert. Ist daher ihr Anteil merklich, so können höhere J nicht mehr ausgeschlossen werden. Hinzu kommt noch die Unsicherheit bei der Wahl der Potentialphasen, die einen wesentlichen Einfluss auf die Bestimmung der möglichen J -Werte ausüben. Zur genaueren Bestimmung der Parameter der einzelnen Niveaus des Kerns O^{19} ist daher noch die Kenntnis des differentiellen Querschnitts notwendig.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des Schweiz. Nationalfonds unterstützt.

Für die Überlassung des $D_2O^{16/18}$ und die massenspektrometrische Analyse der Gasgemische sei Herrn Prof. Dr. W. KUHN herzlichst gedankt. Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS sind wir für die Bereitstellung des flüssigen H_2 und die freundliche Hilfe beim Abfüllen der Streukörper sehr zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- 1) E. K. WARBURTON und J. N. McGRUER, *Phys. Rev.* **105**, 639 (1957).
 - 2) H. BICHSEL, W. HÄLG, P. HUBER und A. STEBLER, *Helv. Phys. Acta* **25**, 119 (1952).
 - 3) E. BAUMGARTNER und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 545 (1953).
 - 4) W. FRANZEN, P. HUBER und L. SCHELLENBERG, *Z. Naturforsch.* **10a**, 820 (1955).
 - 5) W. FRANZEN und L. SCHELLENBERG, *Rev. Sci. Instr.* **27**, 171 (1956).
 - 6) J. L. FOWLER und J. E. BROLLEY, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 103 (1956).
 - 7) F. BUMILLER, H. E. WEAVER und H. H. STAUB, *Helv. Phys. Acta* **29**, 83 (1956).
 - 8) H. R. STRIEBEL und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 67 (1957).
 - 9) Fast neutron physics, chap. V, A. W. MILLER, Neutron total cross-section measurements, erscheint demnächst.
 - 10) M. E. ROSE und M. M. SHAPIRO, *Phys. Rev.* **74**, 1853 (1948).
 - 11) W. F. HORNYAK, *Rev. Sci. Instr.* **23**, 264 (1952).
 - 12) J. SEITZ und P. HUBER, *Helv. Phys. Acta* **28**, 227 (1955).
 - 13) B. N. L. 325, Neutron cross section (1958).
 - 14) E. BAUMGARTNER, W. FRANZEN, P. HUBER, L. SCHELLENBERG und F. SEILER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 255 (1956).
 - 15) F. AJZENBERG und T. LAURITSEN, *Rev. Mod. Phys.* **27**, 97 (1955).
 - 16) R. K. ADAIR, *Rev. Mod. Phys.* **22**, 249 (1950).
 - 17) E. P. WIGNER, *Am. Journ. Phys.* **17**, 99 (1949).
 - 18) O. M. BILANIUK und P. V. C. HOUGH, *Phys. Rev.* **108**, 305 (1957).
 - 19) N. JARMIE, *Phys. Rev.* **104**, 1683 (1954).
 - 20) F. BLOCH, *Phys. Rev.* **58**, 829 (1940).
 - 21) R. G. THOMAS, *Phys. Rev.* **81**, 148 (1951).
 - 22) Fast neutron physics, chapt. V, E; L. C. BIEDENHARN, H. B. WILLARD, P. HUBER und E. BAUMGARTNER, erscheint demnächst.
 - 23) J. E. WILLS JR., J. K. BAIR, H. O. COHN und H. B. WILLARD, *Phys. Rev.* **109**, 896 (1958).
-

Gammawinkelverteilungen bei elektrischer Anregung deformierter ug-Kerne

von **J. de Boer***), **M. Martin** und **P. Marmier**

Cyclotron-Laboratorium;

Physikalisches Institut der ETH, Zürich

Summary: Yield and angular distribution of the gamma-radiation following electric excitation of Eu^{151} , Eu^{153} , Gd^{155} , Gd^{157} , Dy^{163} , Er^{167} , Yb^{173} , Hf^{177} , Hf^{179} , Re^{185} and Re^{187} have been measured using 4 MeV protons. Transition probabilities and mixing ratios as well as moment of inertia, deformation parameter and nuclear gyromagnetic ratios are deduced from experimental results.

I. Einleitung

Durch elektrische Anregung von Rotationszuständen in deformierten Kernen können wichtige Informationen zur Systematik solcher Kerne gewonnen werden. Die Theorie der Coulomb-Anregung ist von ALDER, BOHR, HUUS, MOTTELSON und WINTHER¹⁾ zusammenfassend dargestellt worden. Die zur Auswertung nötigen Formeln sowie Resultate von Experimenten mit den natürlichen Elementen von ug-Kernen aus dem Gebiet $150 \leq A \leq 200$ sind in einer früheren Arbeit²⁾ enthalten. Zusammen mit den Resultaten weiterer Autoren³⁻⁷⁾ vervollständigt die vorliegende Arbeit mit angereicherten Isotopen die Winkelverteilungsmessungen an den deformierten Kernen der seltenen Erden.

II. Messanordnung

Im wesentlichen wurde die in der ersten Arbeit²⁾ ausführlich beschriebene Messapparatur beibehalten. Die geringe Gammaausbeute bei einigen Isotopen machte indessen eine Erhöhung des Protonenstromes wünschenswert. Dank Vergrößerung der Bildweite des zweiten im Messraum aufgestellten Quadrupollinsenpaares von 0,5 auf 1,5 m konnte der Strom auf die Target etwa fünfmal erhöht werden. Durch eine in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen verstellbare Bleiblende von 3,5 mm Durchmesser gelangt nun ein Strom von maximal 0,5 μA auf die Target (siehe Fig. 1).

*) Universitetets institut for teoretisk fysik Kopenhagen.

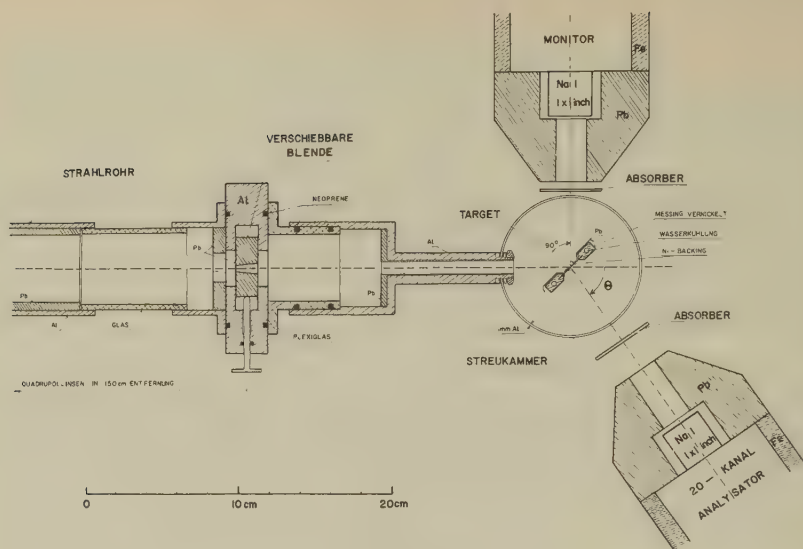


Fig. 1
Apparatur

Tabelle I
Targets aus angereicherten Isotopen

Isotop	chem. Form	Anreicherung %	Fremdisotope und deren Häufigkeit
Eu ¹⁵¹	Eu ₂ O ₃	91,1	153:8,1%
Eu ¹⁵³	Eu ₂ O ₃	95,0	151:5,0%
Gd ¹⁵⁵	Gd ₂ O ₃	72,3	152:0,5%; 154:1,2%; 156:17,7% 157:4,6%; 158:2,9%; 160:0,8%
Gd ¹⁵⁷	Gd ₂ O ₃	69,7	152:0,04%; 154:0,11% 155:1,2%; 156:7,3%; 158:19,9% 160:1,7%
Dy ¹⁶¹	Dy ₂ O ₃	76,6	163:2,8%; gg-Isot.: 20,6%
Dy ¹⁶³	Dy ₂ O ₃	74,0	161:1,5%; gg-Isot.: 24,7%
Er ¹⁶⁷	Er ₂ O ₃	58,8	gg-Isot. (162–170): 41,2%
Yb ¹⁷³	Yb ₂ O ₃	92,6	171:0,5%; gg-Isot.: 7,0%
Hf ¹⁷⁷	HfO ₂	62,2	179:5,2%; gg-Isot.: 32,6%
Hf ¹⁷⁹	HfO ₂	47,5	177:1,2%; gg-Isot.: 51,3%
Re ¹⁸⁵	Re	85,5	187:14,2%
Re ¹⁸⁷	Re	98,8	185:1,2%

Die angereicherten Isotope (chemische Form und Häufigkeit der einzelnen Isotope siehe Tabelle I) wurden vom Oak Ridge National Laboratory geliefert. Je 35 mg des fein pulverisierten Materials wurden in

einer gehärteten und exakt geschliffenen Pillenpresse von 10 mm Durchmesser bei einem Druck von 5 Tonnen ohne Bindemittel zu dünnen Scheibchen gepresst und mit einem Tropfen Perocellinlack auf Nickelfolien von 23 mm Durchmesser und 20 mg/cm^2 Dicke geklebt. Im Mittel betrug die Targetdicke ca. 50 mg/cm^2 , so dass die Korrekturen für die Gammaabsorption in der Target nur wenige Prozente betragen. Die Verwendung sehr dünner Nickelfolien sowie der erhöhte Targetstrom machten eine wassergekühlte Haltevorrichtung notwendig, in welche sie gut wärmeleitend eingespannt werden konnten.

III. Auswertung

Die zur Auswertung benötigten Formeln und Hilfsgrößen sind den Arbeiten¹⁾ und ²⁾ entnommen worden. Wenn nicht speziell erwähnt, stimmen die hier verwendeten Bezeichnungen mit denjenigen von ²⁾ überein.

1. Gammaausbeute

Jedes Impulsspektrum ist mit der gleichen totalen Ladung ($109 \mu\text{Coulomb}$) und bei gleicher Geometrie (siehe Fig. 1) erhalten worden. Die 80 Messpunkte eines Spektrums wurden mit einem 20 Kanal-Impulsanalysator aufgenommen, dessen Kanäle dreimal um je $\frac{1}{4}$ Kanal verschoben werden konnten. Die zwischen Target und Kristall angebrachten Absorber sind bei jedem Spektrum einzeln vermerkt.

Die Auswertung der logarithmisch aufgetragenen Spektren wurde in vielen Fällen durch den hohen Anteil des Untergrundes oder durch die Unvollständigkeit der isotopischen Trennung erschwert. Die von *gg*-Kernen stammenden Beiträge mussten entweder durch einen Vergleich mit dem Spektrum des natürlichen Elementes oder aus den Resultaten von Messungen mit angereicherten *gg*-Isotopen abgeschätzt werden.

Bei niedrigen Gammaenergien ($E_\gamma < 100 \text{ KeV}$) erwies es sich als notwendig, die Absorptionskoeffizienten der zwischen Target und Kristall angebrachten Absorber experimentell zu bestimmen. Für die spezielle Geometrie unserer Messanordnung ergaben sich Werte, die um etwa 30% unter denjenigen für eine ideale Geometrie liegen⁹⁾.

Um von der Gammaausbeute auf den totalen Wirkungsquerschnitt schliessen zu können, muss der Koeffizient der inneren Konversion bekannt sein. Zur Bestimmung der *K*- und *L*-Konversionskoeffizienten wurden die Tabellen von SLIV¹⁰⁾ verwendet, bei denen die endliche Ausdehnung des Kerns berücksichtigt ist. Die *M*-Konversionskoeffizienten für einen Punktkern wurden aus den Angaben von M. E. ROSE interpoliert. Tabelle II enthält die für unsere Auswertungen verwendeten Konversionskoeffizienten.

Tabelle II
K + L + M-Konversionskoeffizienten für E2- und M1-Strahlung

Isotop	<i>i</i>	E_γ KeV	α_i (E2)	α_i (M1)	Isotop	<i>i</i>	E_γ KeV	α_i (E2)	α_i (M1)
$^{151}_{63}\text{Eu}$	1	194	1,80	1,361	$^{167}_{68}\text{Er}$	1	79	8,01	5,72
	2	304	0,058	0,0851		2	179	0,374	
	3	110	0,247	0,290		3	100	3,12	2,92
$^{153}_{63}\text{Eu}$	1	82	5,24	3,23	$^{173}_{70}\text{Yb}$	1	79	9,01	6,80
	2	190	0,260			2	180	0,400	
	3	108	1,95	1,53		3	101	3,45	3,88
$^{155}_{64}\text{Gd}$	1	(60)	≈ 20	≈ 14	$^{177}_{72}\text{Hf}$	1	113	2,49	3,00
	2	144	0,714			2	250	0,146	
	3	84	5,53	3,52		3	137	1,12	1,64
$^{157}_{64}\text{Gd}$					$^{179}_{72}\text{Hf}$	1	122	1,78	2,34
	2	131	1,04			2	272	0,112	
	3	76	8,15	4,70		3	150	0,85	1,31
$^{161}_{66}\text{Dy}$	2	105	2,43		$^{185}_{75}\text{Re}$	1	128	1,70	2,63
						2	287	0,101	
$^{163}_{66}\text{Dy}$						3	159	0,76	1,41
	1	74	9,41	5,80	$^{187}_{75}\text{Re}$	1	134	1,50	2,42
	2	168	0,454			2	300	0,0835	
	3	94	3,72	2,96		3	166	0,595	1,24

2. Winkelverteilungen

a) *Allgemeines.* In deformierten Kernen ungerader Nukleonenzahl werden bei Coulomb-Anregung durch elektrische Quadrupolwechselwirkung die ersten beiden Niveaus des Rotationsspektrums angeregt.

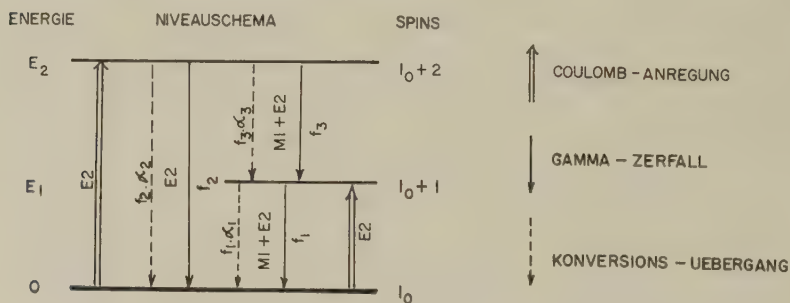


Fig. 2

Niveauschema bei elektrischer Anregung von Rotationszuständen

Die Indizes $i = 1, 2, 3$ beziehen sich der Reihenfolge nach auf die Übergänge

$$I_0 + 1 \rightarrow I_0, I_0 + 2 \rightarrow I_0, I_0 + 2 \rightarrow I_0 + 1;$$

f_i = Gammaintensität; α_i = totaler Konversionskoeffizient.

Der direkte Gammazerfall des zweiten Niveaus in den Grundzustand ist ein reiner E2-Übergang; die beiden Übergänge der Kaskade sind Mischungen von M1 + E2-Multipolstrahlungen. In Figur 2 ist das Niveauschema eines Rotationsspektrums dargestellt.

Die Winkelverteilung $W(\Theta)$ eines Gammaübergangs ist von den Spins der beteiligten Niveaus und vom Mischungsverhältnis $\delta = (\text{Intensität E2}/\text{Intensität M1})^{\frac{1}{2}}$ der Gammastrahlung abhängig. Üblicherweise wird $W(\Theta)$ in der Form dargestellt:

$$W(\Theta) = 1 + a_2 A_2 P_2(\cos \Theta) + a_4 A_4 P_4(\cos \Theta) \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

Θ = Winkel zwischen der Richtung des emittierten Gammaquants und der des einfallenden Protonenstrahls;

P = Legendre-Polynome;

a = Parameter, die nur vom Anregungsprozess und nicht von der Kernstruktur abhängen;

A = Winkelkorrelationskoeffizienten; sie hängen von den beteiligten Spins und vom Mischungsverhältnis der Multipolstrahlung ab (siehe ALDER *et al.*¹⁾)*).

Entwickelt man (1) nach Potenzen von $\cos \Theta$, so erhält man bei Normierung $W(90^\circ) = 1$:

$$W(\Theta) = 1 + \varepsilon_2 \cos^2 \Theta + \varepsilon_4 \cos^4 \Theta \quad (2)$$

mit

$$\varepsilon_2 = \frac{12 a_2 A_2 - 30 a_4 A_4}{8 - 4 a_2 A_2 + 3 a_4 A_4} \quad \text{und} \quad \varepsilon_4 = \frac{35 a_4 A_4}{8 - 4 a_2 A_2 + 3 a_4 A_4}$$

b) *Beeinflussung der Winkelverteilung des Übergangs aus dem ersten angeregten Zustand durch den Kaskadenübergang.* Der erste angeregte Rotationszustand eines ug-Kerns (Spin $I_0 + 1$) wird auf zwei Weisen bevölkert: Einerseits durch direkte E2-Anregung aus dem Grundzustand und andererseits durch den Kaskadenübergang aus dem zweiten angeregten Niveau (siehe Fig. 3). Der relative Anteil beider Anregungstypen kann aus dem Intensitätsverhältnis $\lambda_1 = f_1/f_3$ bei bekannten Konversionskoeffizienten bestimmt werden. Da die Gammawinkelverteilung von der Art der Anregung abhängig ist, muss deren Anisotropie für den Übergang $I_0 + 1 \rightarrow I_0$ aus zwei entsprechenden Teilen zusammengesetzt werden.

Zwischen den Gammaintensitäten gelten folgende Beziehungen:

$$f_3 \cdot (1 + \alpha_3) = f_1^c \cdot (1 + \alpha_1); \quad f_1^d + f_1^c = f_1$$

*) Für den Kaskadenübergang $9/2 \rightarrow 13/2 \rightarrow 11/2$ kann die Tabelle II. 11 von 1) durch folgende Zeile ergänzt werden:

$$A_2 = \frac{-0,1099 + 0,7289 \delta - 0,0157 \delta^2}{1 + \delta^2}; \quad A_4 = \frac{-0,1035 \delta^2}{1 + \delta^2}$$

Daraus erhält man für den Anteil des Kaskadenübergangs:

$$\frac{f_1^c}{f_1} = \frac{1}{\lambda_1} \cdot \frac{1 + \alpha_3}{1 + \alpha_1} = \chi \quad (3)$$

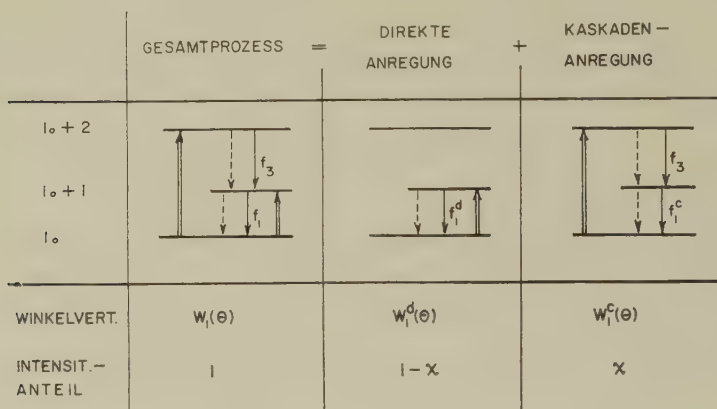


Fig. 3

Zusammengesetzte Anregung des Niveaus $I_0 + 1$

und für die Winkelverteilung des ersten angeregten Niveaus:

$$W_1(\theta) = \chi \cdot W_1^c(\theta) + (1 - \chi) \cdot W_1^d(\theta) \quad (4)$$

Der Konversionskoeffizient α_1 hängt vom Mischungsverhältnis dieses Übergangs ab. Zur Berechnung von χ kann aber mit genügender Genauigkeit das Mischungsverhältnis δ_3^2 verwendet werden, da bei Rotationspektren $(\delta_1/\delta_3)^2 \approx 1$ (vgl. MARTIN *et al.*²), Formel (39) und Tabelle II).

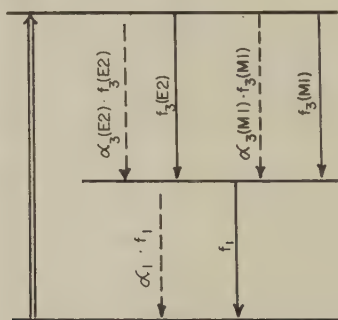


Fig. 4

Mischungsverhältnisse beim Kaskadenübergang

Für die durch die Kaskadenanregung sich ergebende Winkelverteilung $W_1^c(\Theta)$ müssen Koeffizienten $A_\nu^c(I_0 \rightarrow I_0 + 2 \rightarrow I_0 + 1)$ bestimmt werden, die vom Spin I_0 des Grundzustandes, dem Mischungsverhältnis δ_1 des Überganges $I_0 + 1 \rightarrow I_0$ und ausserdem vom Quadrat des Mischungsverhältnisses Δ_3^2 des Übergangs $I_0 + 2 \rightarrow I_0 + 1$ abhängen. Hierbei ist zu beachten, dass sich das Mischungsverhältnis Δ_3 auf die Gesamtintensität (Gamma- und Konversionsübergänge) bezieht.

Die Mischungsverhältnisse sind wie folgt definiert (siehe Fig. 4):

$$\delta_1^2 = \frac{f_1(E2)}{f_1(M1)}; \quad \delta_3^2 = \frac{f_3(E2)}{f_3(M1)}; \quad \Delta_3^2 = \delta_3^2 \cdot \frac{1 + \alpha_3(E2)}{1 + \alpha_3(M1)}; \quad (5)$$

Die Koeffizienten $A_\nu^c(I_0, \Delta_3, \delta_1)$ erhält man aus der Theorie der Winkelkorrelation¹¹⁾ durch die Einführung einer hypothetischen dreifachen

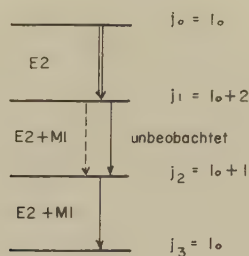


Fig. 5

Hypothetische dreifache Gammakaskade mit nicht beobachtetem mittlerem Übergang

Gammakaskade, bei der der mittlere Übergang nicht beobachtet wird (vgl. Fig. 5).

Die Winkelverteilung des dritten Gammaquants bezüglich der Emissionsrichtung des ersten kann in folgender Form dargestellt werden:

$$W^c(\Theta) = 1 + A_2^c(j_0, j_1, j_2, j_3, \Delta^2, \delta) \cdot P_2(\cos \Theta) + \\ + A_4^c(j_0, j_1, j_2, j_3, \Delta^2, \delta) \cdot P_4(\cos \Theta) \quad (6)$$

Die Koeffizienten A_ν^c sind durch folgende Formel gegeben:

$$A_\nu^c = (-1)^{j_1 + j_2} \cdot \sqrt{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} \cdot F_\nu(22j_0 j_1) \cdot \\ \cdot (1 + \delta^2)^{-1} \cdot \{F_\nu(11j_3 j_2) + 2\delta \cdot F_\nu(21j_3 j_2) + \delta^2 \cdot F_\nu(22j_3 j_2)\} \cdot \\ \cdot (1 + \Delta^2)^{-1} \cdot \{W(j_1 j_1 j_2 j_2; \nu 2) \cdot \Delta^2 - W(j_1 j_1 j_2 j_2; \nu 1)\} \quad (7)$$

Tabelle III

Winkelkorrelationskoeffizienten für Kaskadenanregung

I_0	A_2^d	A_2^c	D_2	A_4^d	A_4^c	D_4
$1/2$	$\frac{-0,2500 + 0,8660\delta + 0,2500\delta^2}{1 + \delta^2}$		$\frac{-0,1143A^2 + 0,8000}{1 + A^2}$	0		0
$3/2$	$\frac{-0,07143 + 0,3622\delta + 0,03644\delta^2}{1 + \delta^2}$		$\frac{+1,0000A^2 + 2,143}{1 + A^2}$	$\frac{+0,4976\delta^2}{1 + \delta^2}$	$\frac{+0,2292A^2 + 0,2946}{1 + A^2}$	
$5/2$	$\frac{-0,02551 + 0,1473\delta + 0,006074\delta^2}{1 + \delta^2}$		$\frac{+3,533A^2 + 5,133}{1 + A^2}$	$\frac{+0,4054\delta^2}{1 + \delta^2}$	$\frac{+0,01231A^2 + 0,3160}{1 + A^2}$	
$7/2$	$\frac{-0,005952 + 0,03678\delta + 0,0003865\delta^2}{1 + \delta^2}$		$\frac{+15,82A^2 + 19,85}{1 + A^2}$	$\frac{+0,3430\delta^2}{1 + \delta^2}$	$\frac{-0,1006A^2 + 0,3182}{1 + A^2}$	
$9/2$	$\frac{+0,004545 - 0,02930\delta + 0,0002497\delta^2}{1 + \delta^2}$		$\frac{-20,66A^2 - 24,18}{1 + A^2}$	$\frac{+0,3031\delta^2}{1 + \delta^2}$	$\frac{-0,1548A^2 + 0,3152}{1 + A^2}$	

Hierin bedeuten:

F_ν = F -Koeffizienten nach FERENTZ und ROSENZWEIG¹²⁾;

W = Racah-Koeffizienten; siehe z. B. Tabellen von SIMON, VAN DER SLUIS und BIEDENHARN¹³⁾.

Für die in unserem Fall geltenden Beziehungen zwischen j_k und dem Kernspin I_0 im Grundzustand (siehe Fig. 5) wurden die Koeffizienten A_ν^c für $I_0 = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ berechnet und in Tabelle III zusammengestellt.

Aus Beziehung (7) und Tabelle III ist ersichtlich, dass sich die Koeffizienten A_ν^c als Produkte der Form:

$$A_\nu^c(I_0, \Delta_3^2, \delta_1) = A_\nu^d(I_0, \delta_1) \cdot D_\nu(I_0, \Delta_3^2) \quad (8)$$

darstellen lassen. Die Winkelverteilung des Übergangs $I_0 + 1 \rightarrow I_0$ kann somit auf folgende Gestalt gebracht werden:

$$W_1(\Theta) = 1 + b_2 \cdot A_2^d(I_0, \delta_1) \cdot P_2(\cos \Theta) + b_4 \cdot A_4^d(I_0, \delta_1) \cdot P_4(\cos \Theta) \quad (9)$$

mit

$$b_\nu = a_\nu^d(1 - \chi) + D_\nu(I_0, \Delta_3^2) \cdot a_\nu^c \cdot \chi \quad (10)$$

Da der Wirkungsquerschnitt für Coulomb-Anregung mit der Energie des angeregten Niveaus abnimmt, ist in der Regel $\chi \ll 1$. Es ist indessen zu beachten, dass die Koeffizienten D_ν ziemlich hohe Werte annehmen können, so dass die b_ν merklich von den a_ν^d abweichen. In Tabelle IV sind die bei unseren Messungen verwendeten Werte a_ν^d und b_ν zusammengestellt. Für die Mischungsverhältnisse δ_3^2 wurden die Resultate aus Tabelle X verwendet. δ_1 wurde aus dem für Rotationszustände gültigen theoretischen Verhältnis $(\delta_1/\delta_3)^2$ bestimmt.

Tabelle IV

Die Winkelverteilungskoeffizienten a_ν^d und b_ν

Isotop	χ	a_2^d	a_4^d	b_2	b_4
Eu ¹⁵³	13,7%	0,150	0,022	0,414	0,019
Dy ¹⁶³	6,8%	0,140	0,022	0,227	0,020
Er ¹⁶⁷	14 %	0,150	0,022	1,11	0,019
Yb ¹⁷³	30 %	0,153	0,022	0,641	0,016
Hf ¹⁷⁷	5,3%	0,258	0,024	0,729	0,023
Hf ¹⁷⁹	6,4%	0,385	0,024	-0,509	0,023
Re ¹⁸⁵	14,4%	0,305	0,024	0,704	0,021
Re ¹⁸⁷	16,8%	0,300	0,023	0,783	0,020

c) *Winkelverteilung bei gg-Kernen.* Die Beobachtung der Winkelverteilungen einiger Übergänge in ug-Kernen wurde durch die in den angereicherten Isotopen vorhandenen gg-Kerne (siehe Tab. I) gestört. In deformierten gg-Kernen zerfällt das erste Rotationsniveau (Spin 2) durch

reine E2-Strahlung, deren Winkelverteilung berechnet werden kann. Bei dieser ist im Gegensatz zu den Winkelverteilungen für ug-Kerne der $\cos^4\theta$ -Term grösser als der $\cos^2\theta$ -Term. Wenn der relative von den gg-Kernen herrührende Anteil bekannt ist, so kann er von der gemessenen Winkelverteilung subtrahiert werden.

IV. Resultate

Vorläufige Resultate von Messungen an den Isotopen Eu^{153} , Gd^{157} , Dy^{163} , Hf^{177} , Hf^{179} , Re^{185} und Re^{187} sind schon früher veröffentlicht worden¹⁴⁾. Jene Angaben weichen von den in dieser Arbeit gegebenen zum Teil ab, da seither die Messungen mit der verbesserten Apparatur wiederholt worden sind. Auch konnten die neuen Berechnungen der L-Konversionskoeffizienten von SLIV¹⁰⁾ erst in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden.

Die Winkelverteilungen sind für alle gemessenen Linien einzeln aufgezeichnet. Zu jedem Messpunkt ist der statistische Fehler angegeben. Bei Linien geringer Intensität kann aber die gemessene Anisotropie in hohem Masse von dem Anteil des Untergrundes abhängen.

Die ausgezogenen Geraden wurden nach der Methode der kleinsten quadratischen Fehler unter der Annahme $\epsilon_4 = 0$ aus den Messresultaten berechnet. Bei der in unseren Messungen erreichbaren Genauigkeit ist diese Annahme für die Übergänge aus dem zweiten angeregten Niveau stets erfüllt (Ausnahmen: Gd^{155} und Gd^{157} ; siehe Einzeldiskussion dieser Isotope).

Die Winkelverteilungen der ersten angeregten Zustände sind nach den Formeln (1) bis (10) und den Tabellen III und IV berechnet und in strichpunktiierten Kurven dargestellt worden. Bei denjenigen Winkelverteilungen, deren Beobachtung durch nicht separierbare Linien von gg-Isotopen gestört wird (Gd^{155} , Gd^{157} , Dy^{163} , Er^{167} , Yb^{173}) wurden die gg-Beiträge mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

Im folgenden Abschnitt werden die Messresultate für jedes Isotop einzeln diskutiert und mit den Resultaten anderer Experimentatoren verglichen.

Eu^{151}

Dieses Isotop besitzt kein Rotationsspektrum¹⁵⁾¹⁶⁾. Der Spin des Grundzustandes beträgt $I_0 = 5/2$. Bei Bestrahlung der angereicherten Eu^{151} -Target mit 4 MeV-Protonen wurde das in Figur 6 gezeigte Impulsspektrum beobachtet. Die 82 KeV-Gammastrahlung kann dem ug-Isotop Eu^{153} zugeschrieben werden.

CLASS und MEYER-BERKHOUT¹⁵⁾ geben als Resultat von Messungen der *K/L*-Konversionselektronenverhältnisse folgende Grenzen für die E2-Anteile e_i an:

- 193 KeV-Übergang: $72\% \text{ E2} \leq e_1 \leq 100\% \text{ E2}$
- 304 KeV-Übergang: $0\% \text{ E2} \leq e_2 \leq 45\% \text{ E2}$

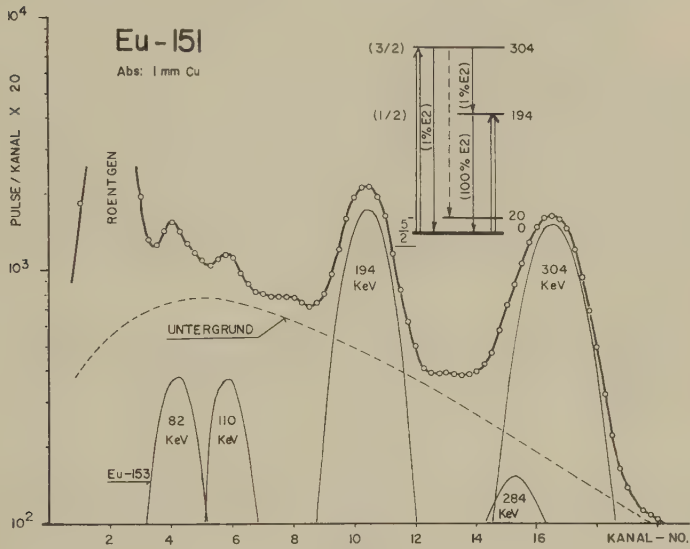


Fig. 6

Gammaskpektrum bei Coulomb-Anregung von Eu¹⁵¹ mit 4 MeV-Protonen

Eu - 151

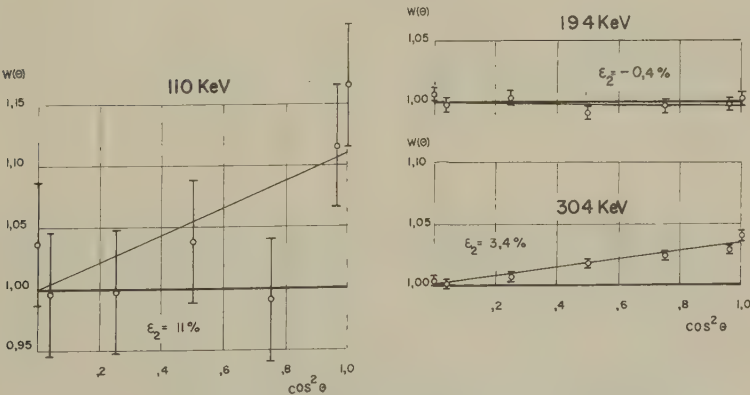


Fig. 7

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Eu¹⁵¹

Damit sind für das 304 KeV-Niveau die Spinwerte $1/2$ und $9/2$ (reine E2-Übergänge) ausgeschlossen.

Aus unseren Messungen (siehe Fig. 7 und Tab. X) erhalten wir folgende Werte für die Winkelkorrelationskoeffizienten A_2 :

$$194 \text{ KeV-Übergang: } A_2(i = 1) = (-0,4 \pm 0,2)\%$$

$$304 \text{ KeV-Übergang: } A_2(i = 2) = (4,5 \pm 0,5)\%$$

$$110 \text{ KeV-Übergang: } A_2(i = 3) = (12,5 \pm 7)\%$$

Die Winkelverteilung der 194 KeV-Linie gestattet, für dieses Niveau den Spin $9/2$ auszuschliessen ($A_2 = 18,7\%$ für $9/2 \rightarrow 5/2$). Für die vier möglichen Spins sind die E2-Anteile in Tabelle V angegeben. In der Regel ist bei Gammaübergängen dieses Energiegebietes die M1-Strahlung überwiegend. Die Tatsache, dass hier so hohe E2-Anteile gefunden werden, weist darauf hin, dass der M1-Übergang verboten ist. Diese Betrachtungen legen für den Spin des 194 KeV-Niveaus den Wert $1/2$ nahe.

Tabelle V

Spinwerte des 194 KeV-Niveaus im Eu^{151} und E2-Anteil des Übergangs

Spin	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
% E2	100	97 (18)	97 (12)	99,5 (1,5)

Für die Spins $3/2$, $5/2$, $7/2$ liefert die Winkelverteilung je zwei Werte für den E2-Anteil des 194 KeV-Übergangs. Von jedem Wertepaar kann der in Klammern angegebene E2-Anteil mit den in ¹⁶⁾ gegebenen Grenzen ausgeschlossen werden.

Unter dieser Annahme wird für den Spin des 304 KeV-Niveaus der Wert $7/2$ sehr unwahrscheinlich. Ein Spin von $5/2$ ergäbe für die 110 KeV-Linie einen reinen E2-Übergang ($A_2 = 10\%$ für $5/2 \rightarrow 5/2 \rightarrow 1/2$), was sich mit unserer Messung vereinbaren lässt ($A_2(i = 3) \approx 12\%$); die relativ hohe Intensität der 110 KeV-Linie deutet indessen eher auf einen grossen M1-Anteil hin. Ein solcher ist nur bei einem Spin $3/2$ möglich. Das mit dem Spektrum von Eu^{151} gezeichnete Zerfallsschema erscheint uns deshalb als das wahrscheinlichste.

Eu^{153}

In Übereinstimmung mit anderen Autoren¹⁵⁻¹⁸⁾ wurden Gammalinien von 82, 108 und 190 KeV gefunden, die dem in Figur 8 eingezeichneten Rotationsspektrum entsprechen. Die Energie- und Wirkungsquerschnittsmessungen dieser Arbeiten werden durch unsere Experimente sehr gut bestätigt. Dagegen sind die von CLASS und MEYER-BERKHOUT¹⁵⁾ aus den K/L-Konversionselektronenverhältnissen gewonnenen E2-Anteile der gemischten Übergänge etwa zweimal grösser als der aus der Winkelverteilung erhaltene Wert.

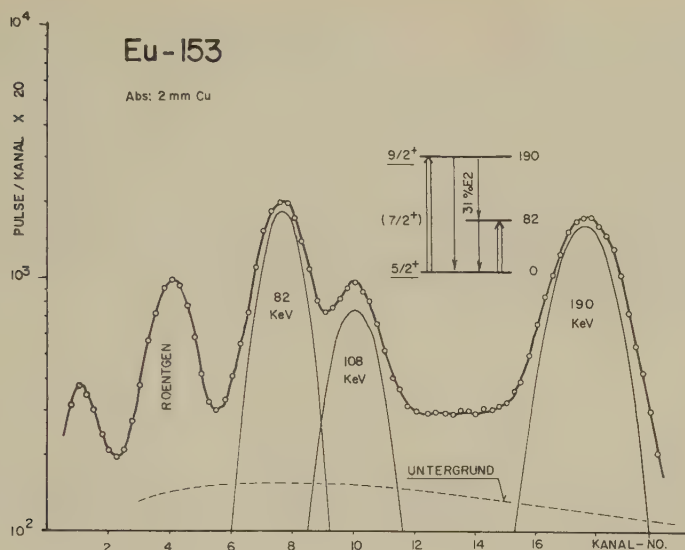


Fig. 8

Gammaskpektrum bei Coulomb-Anregung von Eu^{153} mit 4 MeV-Protonen

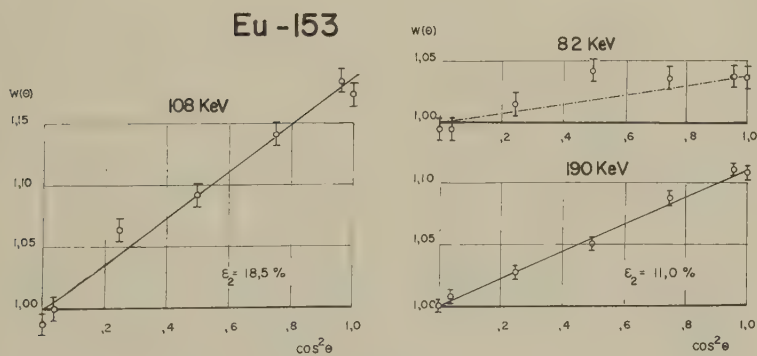


Fig. 9

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Eu^{153}

Im natürlichen Europium kommen die beiden Isotope 151 und 153 mit etwa gleicher Häufigkeit vor. Die viel stärkere Anregung von Eu^{153} gegenüber von Eu^{151} ermöglichte eine Messung der Winkelverteilung am natürlichen Element²⁾. Die vorliegenden Experimente mit dem separierten Isotop gestatten die eindeutige Festlegung des Spins des zweiten angeregten Zustandes ($I_f = 9/2$). Die Winkelverteilung des 82 KeV-Übergangs zeigt deutlich den Effekt der Anregung des ersten Niveaus über die Kaskade. Ohne deren Beitrag ergäbe sich eine Anisotropie von $\varepsilon_2^d = 1,1\%$. Die gemessene Winkelverteilung ist aber mit dem nach den Formeln (1) bis (10) und Tabellen III und IV berechneten Wert $\varepsilon_2 = +3,3\%$ in guter Übereinstimmung (siehe Fig. 9).

Gd¹⁵⁵

Aus den Angaben von CHUPP *et al.*¹⁹⁾ ist ersichtlich, dass die Energien der ersten angeregten Niveaus der *gg*-Isotope von Gadolinium sehr nahe bei der Energie des 84 KeV-Übergangs $7/2 \rightarrow 5/2$ im Gd^{155} liegen. Die isotopische Zusammensetzung des verwendeten Targetmaterials (siehe Tab. I) ist derart, dass für die Winkelverteilung des Kaskadenübergangs eine grosse Störung durch die *gg*-Beiträge zu erwarten ist. Die Verwendung eines Pb-Absorbers, dessen *K*-Absorptionskante ca. 6 KeV über der Energie des Kaskadenübergangs im Gd^{155} liegt, erlaubte, die *gg*-Beiträge auf 24% zu reduzieren. Die Intensität der *gg*-Anteile wurde einerseits aus den Angaben anderer Autoren, andererseits durch Vergleich mit Messungen ohne charakteristischen Absorber abgeschätzt. Die mit ausgezogener Linie angegebene Winkelverteilung (Anisotropie ε_2') wurde nach Abzug der *gg*-Beiträge erhalten (siehe Fig. 11). Der in Tabelle X, Kolonne 11 aufgeführte Wert ε_2 wurde aus ε_2' durch Umrechnung auf 100% ug-Anteil gewonnen. Mit dieser Anisotropie ($\varepsilon_2 = -12,4\%$) bestimmt sich der E2-Anteil des Kaskadenübergangs zu 3,4%. In Übereinstimmung damit erhalten HEYDENBURG und TEMMER¹⁶⁾ 2,5% E2 aus dem Verzweigungsverhältnis und BJERREGAARD und MEYER-BERKHOUT²⁰⁾ 4% aus dem *K/L*-Konversionselektronenverhältnis.

Die Linie des ersten angeregten Niveaus kann nur schwer von der Gd-Röntgenlinie getrennt werden, weshalb ihre Winkelverteilung nicht gemessen werden konnte. Der Zerfall aus dem ersten angeregten Niveau wurde an beiden ug-Isotopen des Gadoliniums von RAMSAK *et al.*³⁹⁾ mit Hilfe der inelastisch gestreuten Protonen beobachtet. Die Annahme eines E2-Übergangs $7/2 \rightarrow 3/2$ für die 144 KeV-Linie ist mit derer Winkelverteilung im Einklang.

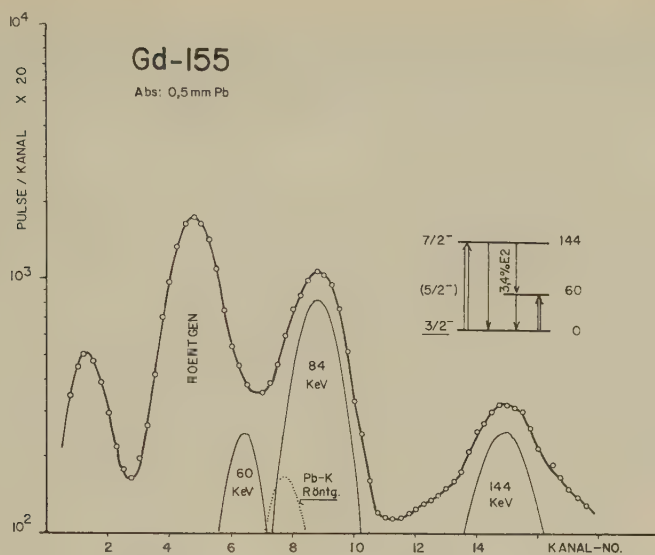


Fig. 10

Gammaskpektrum bei Coulomb-Anregung von Gd¹⁵⁵ mit 4 MeV-Protonen

Gd - 155

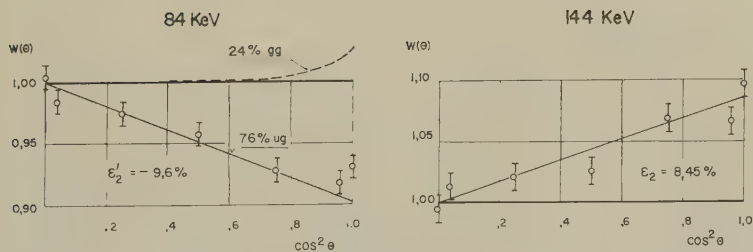


Fig. 11

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Gd¹⁵⁵

Gd¹⁵⁷

Die Eigenschaften dieses Isotops sind sehr ähnlich denjenigen von Gd¹⁵⁵; jedoch sind die Anregungsenergien im Gd¹⁵⁷ um ca. 10% kleiner (siehe Fig. 12). Zur Reduktion der *gg*-Beiträge beim Kaskadenübergang wurde Pt als charakteristischer Absorber verwendet. In gleicher Weise

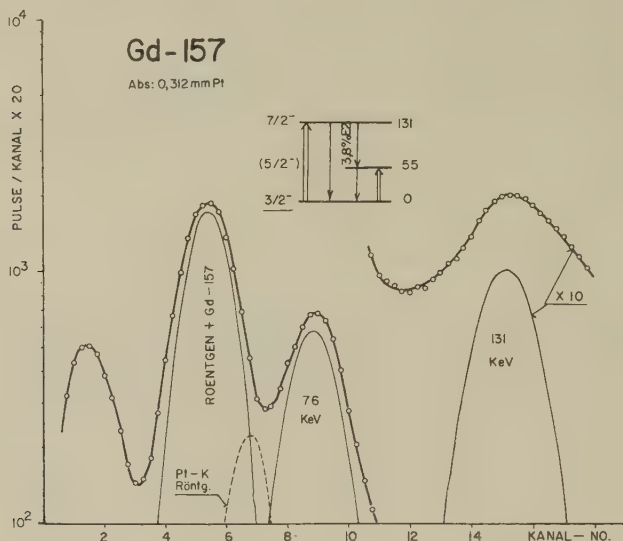


Fig. 12

Gammaspektrum bei Coulomb-Anregung von Gd¹⁵⁷ mit 4 MeV-Protonen

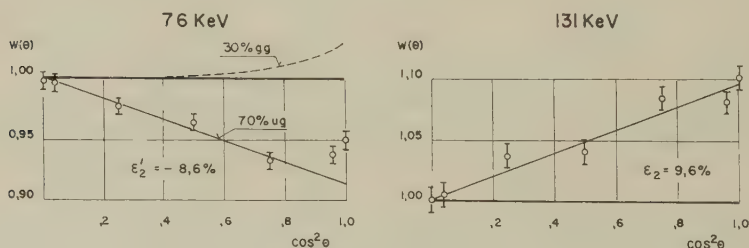
Gd - 157

Fig. 13

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Gd¹⁵⁷

wie bei Gd¹⁵⁵ wurde aus $\epsilon'_2 = -8,6\%$ eine Anisotropie von $\epsilon_2 = -12,4\%$ für 100% *ug*-Beitrag erhalten. Der daraus ermittelte E2-Anteil (3,8% E2 aus $W(\theta)$) bestätigt die von HEYDENBURG und TEMMER¹⁶⁾ (2,3% E2 aus

λ) und BJERREGAARD und MEYER-BERKHOUT²⁰⁾ (4% E2 aus K/L) gefundenen Resultate. Die Winkelverteilung des direkten Zerfalls aus dem zweiten angeregten Zustand ist mit der für Rotationsspektren erwarteten Spizuordnung $7/2 \rightarrow 3/2$ verträglich.

Dy¹⁶¹

Dy¹⁶¹ hat das grösste Trägheitsmoment aller deformierten Kerne. Aus diesem Grunde ist die Anregungsenergie des ersten Niveaus so gering (≈ 45 KeV), dass die entsprechende Gammalinie mit dem Scintillationspektrometer nicht von der Dy-Röntgenlinie getrennt werden kann. Die Beobachtung des Kaskadenübergangs wird durch die im angereicherten Isotop vorhandenen *gg*-Kerne gestört. Nur eine vergleichende Betrachtung der Spektren *aller* angereicherten Dy-Isotope, wie sie von HEYDENBURG und PIEPER²³⁾ durchgeführt worden ist, erlaubt, den Kaskadenanteil von Dy¹⁶¹ abzuschätzen. Die für die vorliegenden Messungen zur

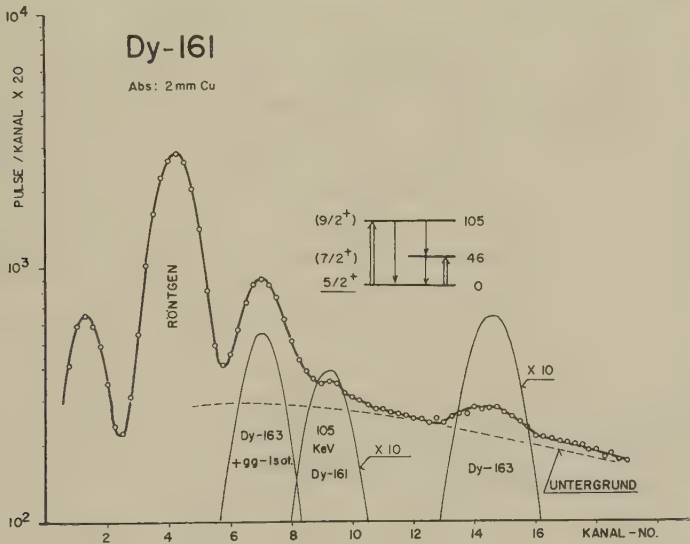


Fig. 14

Gammastrahlung bei Coulomb-Anregung von Dy¹⁶¹ mit 4 MeV-Protonen

Verfügung stehenden Targets (Dy¹⁶¹ und Dy¹⁶³) gestatteten lediglich die ungefähre Bestimmung von Energie und Intensität der 105 KeV-Linie.

Aus den Experimenten mit inelastisch gestreuten Protonen bestimmten ELBEK *et al.*²¹⁾ die reduzierten Übergangswahrscheinlichkeiten sowie das Quadrupolmoment. Diese Resultate wurden für den in Tabelle X, Kolonne 9 angegebenen Deformationsparameter von Dy¹⁶¹ verwendet.

Neue Experimente von BERNSTEIN und BUCCINO²²⁾ mit dem Konversionspektrometer ergaben $(15 \pm 5)\%$ E2 für die gemischten Übergänge im Dy¹⁶¹.

Dy¹⁶³

Das Rotationsspektrum dieses Isotops wurde mittels inelastischer Protonstreuung²¹⁾, Konversionselektronen²²⁾ sowie der Zerfallsgammastrahl-

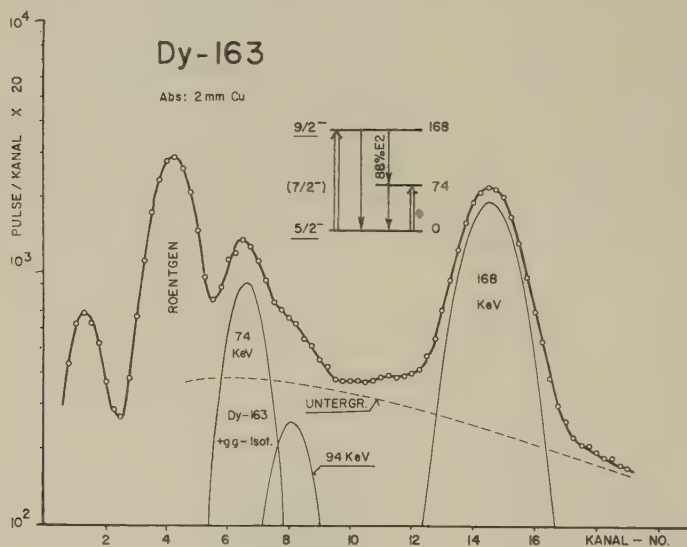


Fig. 15

Gammaspektrum bei Coulomb-Anregung von Dy¹⁶³ mit 4 MeV-Protonen

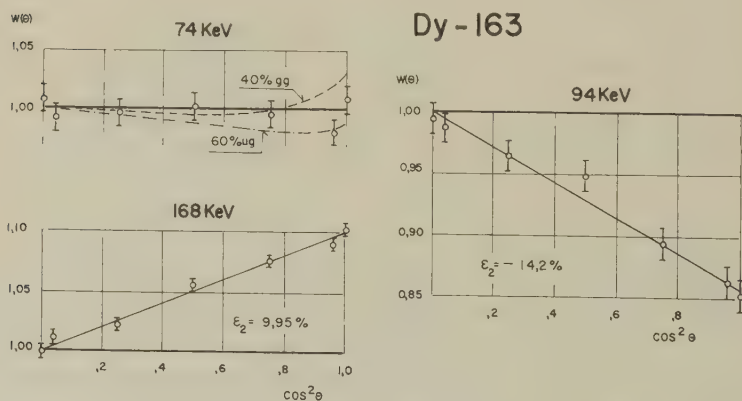


Fig. 16

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Dy¹⁶³

lung²³⁾ untersucht. Der *gg*-Anteil der 74 KeV-Linie wurde den Angaben von HEYDENBURG und PIEPER²³⁾ entnommen. Die Anisotropie der 168 KeV-Linie kann relativ exakt gemessen werden und beträgt $\varepsilon_2 = (9,9 \pm 0,3)\%$. Daraus erhält man $A_2 = (16,8 \pm 0,5)\%$. Der E2-Übergang $5/2 \rightarrow 9/2 \rightarrow 5/2$ ergäbe $A_2 = 18,7\%$. Diese zwar kleine jedoch ausserhalb der Fehlergrenzen liegende Diskrepanz lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Winkelverteilung des direkten Übergangs aus dem zweiten angeregten Rotationszustand durch eine fremde Linie gestört wird. Die Existenz einer solchen Linie wird zudem durch die Tatsache nahegelegt, dass der experimentelle Wert für $B_2(E2)/B_1(E2) = 0,56 \pm 0,15$ gegenüber dem theoretischen Wert (0,350) zu gross ist. In der Tat haben BERNSTEIN und BUCCINO²²⁾ im Dy¹⁶³ neben einem dem Rotationspektrum zugeschriebenen Übergang von 170 KeV einen weiteren von 164 KeV gefunden, dessen Konversionselektronenintensität 1/4 des 170 KeV-Überganges ausmacht.

Er¹⁶⁷

Die Zerfallsgammastrahlung von Er¹⁶⁷ zeigt deutlich ein Rotationspektrum mit den Energien 79 und 179 KeV für das erste und zweite angeregte Niveau (siehe Fig. 17). Der *gg*-Anteil der 79 KeV-Linie wurde durch Vergleich mit einer Messung des natürlichen Elementes bestimmt. Die Winkelverteilung des Kaskadenübergangs liefert einen E2-Anteil von $\varepsilon_3 = (9,6 \pm {}^{10}_5)\%$ E2. Dieser stimmt gut mit dem aus dem Verzweigungsverhältnis $\lambda_2 = 0,48$ erhaltenen Wert $\varepsilon_3 = (12,4 \pm 4,3)\%$ E2 überein. Die Anisotropie der 179 KeV-Linie setzt für das zweite angeregte Niveau den Spin $I_f = 11/2$ in Evidenz.

Die zwei aus dem agmnetischen Moment $\mu_0 = \pm 0,5 \pm 0,1^{31)}$ erhaltenen Wertepaare für die gyromagnetischen Faktoren g_K und g_R zeigen, dass in Übereinstimmung mit Betrachtungen von GAUVIN²⁴⁾ das positive Vorzeichen für μ_0 ausgeschlossen werden kann.

Yb¹⁷³

In Übereinstimmung mit Messungen der inelastisch gestreuten Protonen von ELBEK *et al.*²¹⁾ wurde ein Rotationsspektrum mit den Anregungsenergien 79 und 180 KeV gefunden (siehe Fig. 19). Das erste angeregte Niveau wurde von MIHELICH *et al.*²⁵⁾ im Konversionsspektrometer beobachtet (*K*-Einfang von Lu¹⁷³) und dessen Energie zu 78,8 KeV bestimmt. Wie bei Er¹⁶⁷ wurde in den vorliegenden Experimenten der *gg*-Anteil der 79 KeV-Linie aus einer Vergleichsmessung mit dem natürlichen Element gewonnen.

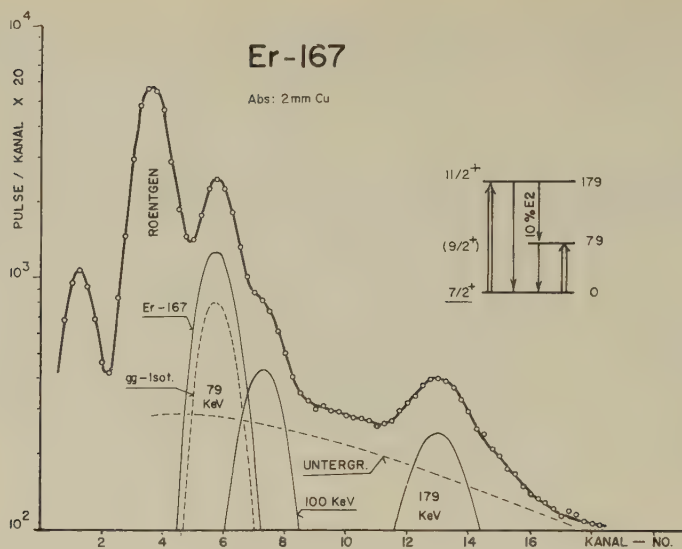


Fig. 17

Gammaspektrum bei Coulomb-Anregung von Er^{167} mit 4 MeV-Protonen

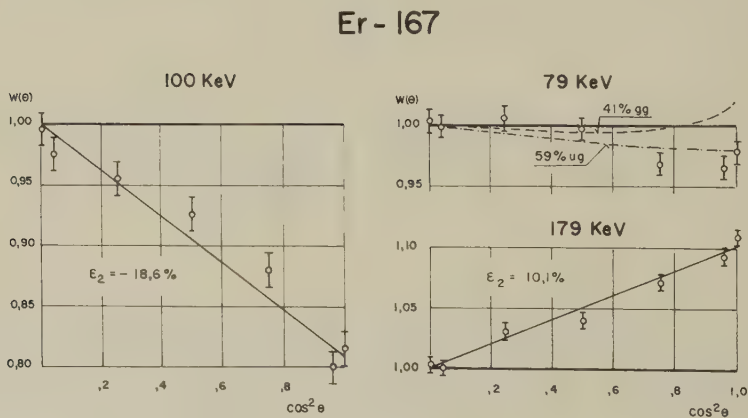


Fig. 18

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Er^{167}

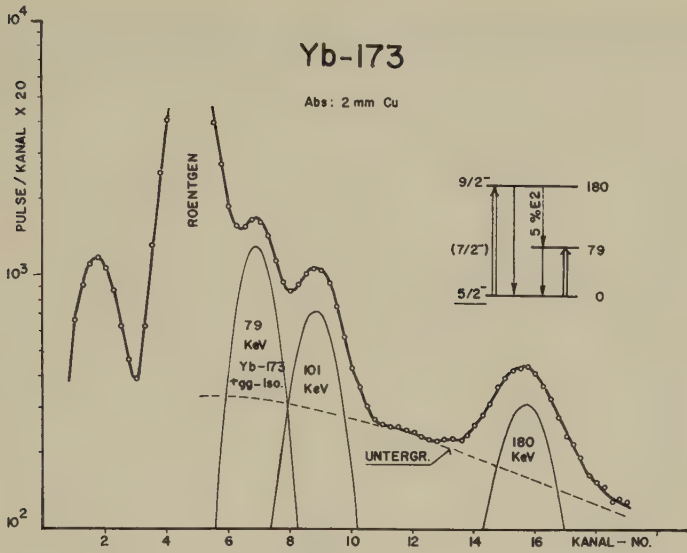


Fig. 19

Gammaskpektrum bei Coulomb-Anregung von Yb¹⁷³ mit 4 MeV-Protonen

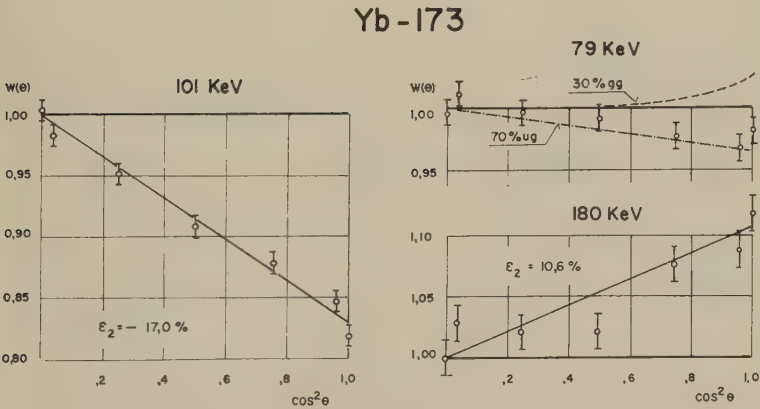


Fig. 20

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Yb¹⁷³

Hf¹⁷⁷

Die Beiträge der *gg*-Isotope sind, wie aus dem Impulsspektrum (Fig. 21) ersichtlich ist, von den Linien des *ug*-Rotationsspektrums getrennt beobachtbar. Wegen des hohen E2-Anteils des Kaskadenübergangs zeigt

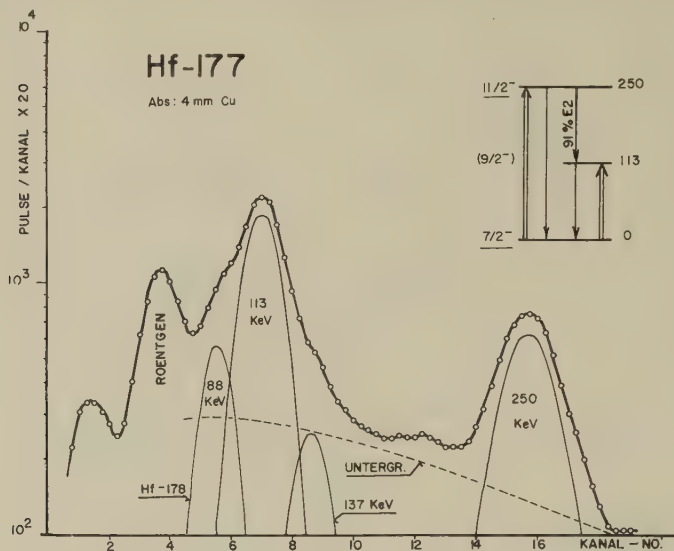


Fig. 21

Gammaspektrum bei Coulomb-Anregung von Hf¹⁷⁷ mit 4 MeV-Protonen

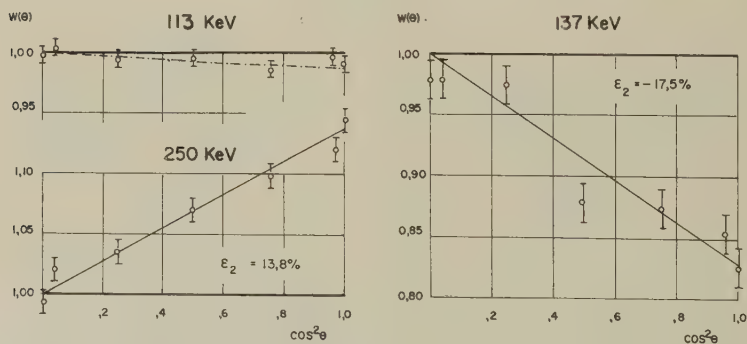
Hf - 177

Fig. 22

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Hf¹⁷⁷

die Crossoverlinie eine grosse Intensität. Ihre Winkelverteilung gestattet die Festlegung des für Rotationsspektren erwarteten Spins $I_f = 11/2$. Die geringe Intensität des 137 KeV-Übergangs erschwert die Beobach-

tung seiner Winkelverteilung. Trotzdem sind die aus λ und aus $W(\Theta)$ bestimmten E2-Anteile in guter Übereinstimmung. Mit dem theoretischen Verhältnis $(\delta_1/\delta_2)^2 = 1,018$ erhält man aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung 92% E2 für den 113 KeV-Übergang. Dieser Wert wird durch die Winkelkorrelationsmessungen beim Betazerfall von $\text{Lu}^{177\ 26) 27)}$ bestätigt. Tabelle VI enthält eine Zusammenstellung der Resultate verschiedener Messungen über Hf^{177} .

Tabelle VI
Vergleich verschiedener Arbeiten über Hf^{177}

	McGOWAN ²⁷⁾ ang. corr.	STEFFEN ²⁶⁾ ang. corr.	GOLDRING ¹⁸⁾ sc. sp.; coinc.	HEYDENBURG ¹⁶⁾ scint. spect.	Vorl. Arbeit
$B_1(\text{E}2)_{\text{ex}}$	Betazerfall von Lu^{177}			3,4	3,4
$B_2(\text{E}2)_{\text{ex}}$				0,56	0,90
B_2/B_1			0,31		0,26
λ_2			4,3	2,63	3,8
%E2($i = 1$)	95 ($W(\Theta)$)	96,6 ($W(\Theta)$)			
%E2($i = 3$)			89–100 (λ)	62 (λ)	92 (λ) 91 ($W(\Theta)$)
g_K				0,14	0,16
g_R				0,29	0,23

Hf^{179}

Die Coulomb-Anregung von Hf^{179} ist schon von mehreren Experimentatoren^{16) 18) 19)} untersucht worden, jedoch ohne die Winkelverteilung der Gammaquanten herbeizuziehen. Die in Tabelle VII wiedergegebenen Resultate sind mit denjenigen der vorliegenden Arbeit in sehr guter Übereinstimmung.

Die Anregung des ersten Rotationsniveaus über die Kaskade kommt in der Winkelverteilung des 122 KeV-Übergangs zum Ausdruck. Die

Tabelle VII
Vergleich verschiedener Arbeiten über Coulomb-Anregung von Hf^{179}

	GOLDRING ¹⁸⁾ sc. sp.; coinc.	HEYDENBURG ¹⁶⁾ scint. spect.	Vorl. Arbeit
$B_1(\text{E}2)_{\text{ex}}$		2,6	2,35
$B_2(\text{E}2)_{\text{ex}}$		0,23	0,33
B_2/B_1	0,20		0,14
λ_2	0,50	0,44	0,52
%E2($i = 3$)	14 (λ)	13,3 (λ)	17 (λ) 10 ($W(\Theta)$)
g_K		– 0,17	– 0,18
g_R		0,20	0,23

direkte Anregung allein ergäbe eine Anisotropie von $\varepsilon_2^d = +0,7\%$. Mit Berücksichtigung der Anregung über die Kaskade erhält man $\varepsilon_2 = -0,9\%$, was durch vorliegende Messung (siehe Fig. 24) bestätigt wird.

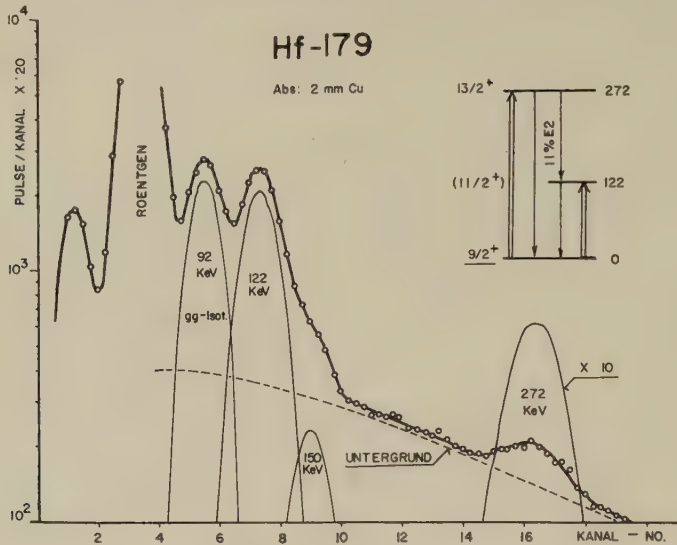


Fig. 23

Gammastrahlung bei Coulomb-Anregung von Hf^{179} mit 4 MeV-Protonen

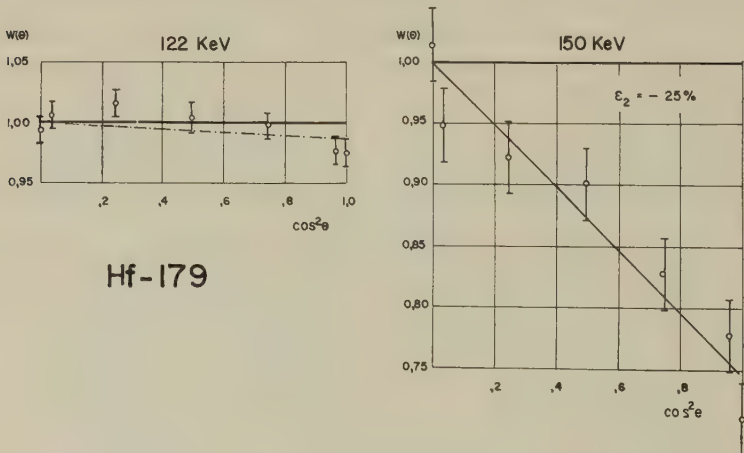


Fig. 24

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Hf^{179}

Der direkte Übergang aus dem zweiten angeregten Niveau in den Grundzustand ist so schwach, dass dessen Winkelverteilung nicht gemessen werden konnte.

Re¹⁸⁵

In Tabelle VIII werden die Ergebnisse der Arbeiten^{18) 29) 7)} über Coulomb-Anregung von Re¹⁸⁵ miteinander verglichen (siehe auch ²⁸⁾ und ¹⁷⁾). Unsere Resultate sind mit den Winkelverteilungsmessungen von

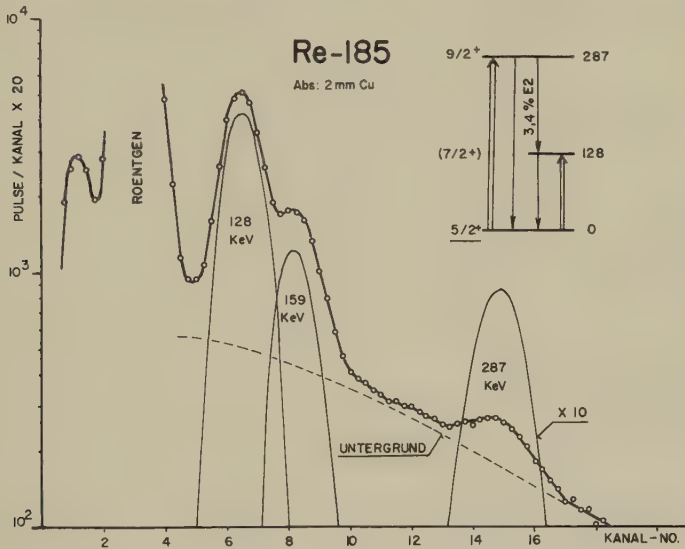


Fig. 25

Gammaskpektrum bei Coulomb-Anregung von Re¹⁸⁵ mit 4 MeV-Protonen

Re- 185

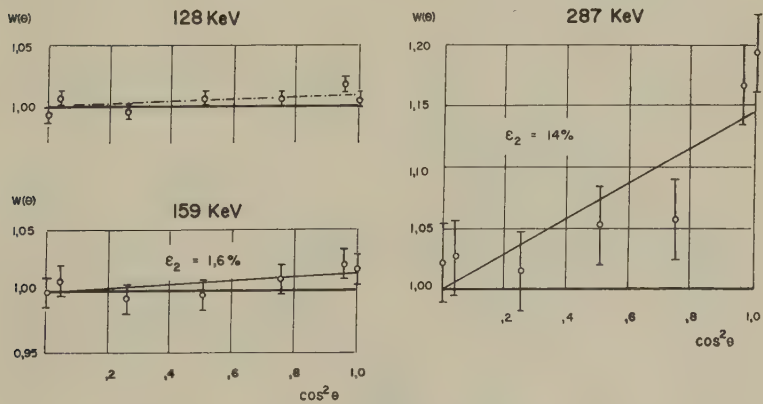


Fig. 26

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Re¹⁸⁵

McGOWAN und STELSON⁷⁾ im Einklang. In Übereinstimmung mit dem aus dem Verzweigungsverhältnis berechneten Wert wurde eine geringe E2-Beimischung von 3,4% im Kaskadenübergang beobachtet, wogegen BERNSTEIN und LEWIS¹⁷⁾ aus dem K/L -Konversionselektronenverhältnis 38% E2 für den Übergang aus dem ersten angeregten Niveau erhalten haben.

Tabelle VIII

Vergleich verschiedener Arbeiten über Coulomb-Anregung von Re^{185}

	GOLDRING ¹⁸⁾ sc. sp.; coinc.	WOLICKI ²⁹⁾ sc. sp.	McGOWAN ⁷⁾ sc. sp.; $W(\Theta)$	Vorl. Arbeit
$B_1(\text{E2})_{\text{ex}}$		1,41	1,9	2,4
$B_2(\text{E2})_{\text{ex}}$		0,56	0,67	0,76
B_2/B_1	0,33		0,36	0,32
λ_2	0,23	0,23	0,09	0,13
%E2 ($i = 3$)	5 (λ)	4 (λ)	2,5 ($W(\Theta)$)	3,2 (λ) 3,4 ($W(\Theta)$)
g_K		1,51	1,61	1,61
g_R		0,63	0,41	0,39

Die Winkelverteilung der Crossoverstrahlung kann nur ungenau gemessen werden. Sie ist mit einem E2-Übergang $9/2 \rightarrow 5/2$ vereinbar.

Re^{187}

Das Verhalten dieses Isotops ist demjenigen von Re^{185} sehr ähnlich. Das in Fig. 26 gezeigte Gammaspektrum entspricht dem von den Messungen anderer Autoren^{7) 17) 18) 28) 29) 30)} her bekannten Rotationsspektrum. Tabelle IX zeigt eine gute Übereinstimmung unter den mit dem Scintillationsspektrometer gewonnenen Resultaten.

Tabelle IX

Vergleich verschiedener Arbeiten über Coulomb-Anregung von Re^{187}

	GOLDRING ¹⁸⁾ sc. sp.; coinc.	WOLICKI ²⁹⁾ sc. sp.	McGOWAN ⁷⁾ sc. sp.; $W(\Theta)$	Vorl. Arbeit
$B_1(\text{E2})_{\text{ex}}$		1,28	1,48	1,73
$B_2(\text{E2})_{\text{ex}}$		0,54	0,64	0,36
B_2/B_1	0,27		0,44	0,37
λ_2	0,22	0,25	0,09	0,18
%E2 ($i = 3$)	4 (λ)	4,3 (λ)	2,5 ($W(\Theta)$)	3,0 (λ) 3,0 ($W(\Theta)$)
g_K		1,51	1,65	1,62
g_R		0,66	0,37	0,39

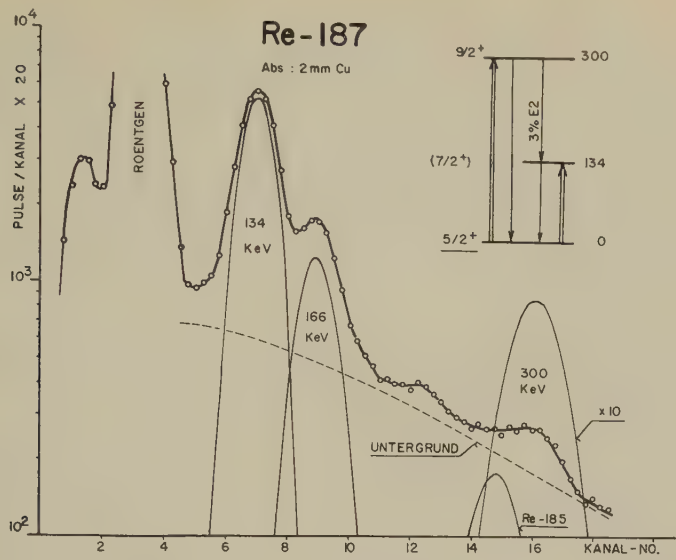


Fig. 26

Gammaskpektrum bei Coulomb-Anregung von Re^{187} mit 4 MeV-Protonen

Re-187

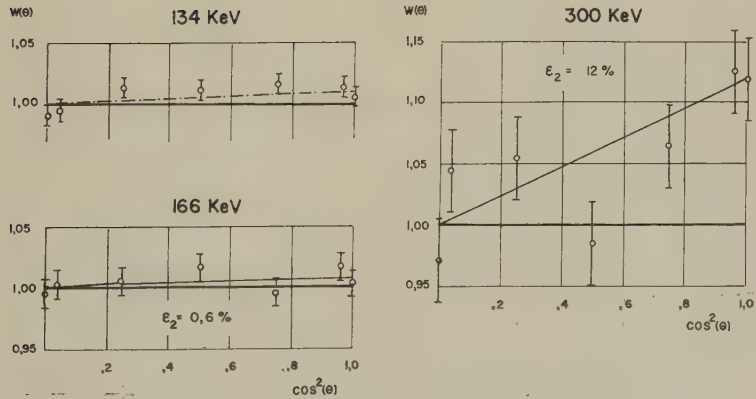


Fig. 27

Gammawinkelverteilungen bei Coulomb-Anregung von Re^{187}

Tabelle X

Zusammenstellung der aus Coulomb-Anregung deformierter ug-Kerne gewonnenen Resultate
verteilung der Zerfall

1 Isotop Spin I_0	2 i	3 E_γ KeV	4 $\varepsilon \cdot B(E2)_{\text{ex}}$ $e^2 \cdot 10^{-48}$ $\cdot \text{cm}^4$	5 λ	6 $B(E2)_{\text{ex}}$ $e^2 \cdot 10^{-48}$ $\cdot \text{cm}^4$	7 B_2/B_1	8 Q_0 10^{-24}cm^2	9 β	10 $\frac{3 \hbar^2}{5}$ KeV
$^{151}_{88}\text{Eu}$ 5/2	1	194 ± 2	0,020(35)	4,7	0,042				
	2	304 ± 3	0,47 (20)	8,4	0,53				
	3	110 ± 2	0,056(60)						
$^{153}_{90}\text{Eu}$ 5/2	1	82 ± 1	0,52 (25)	4,0	2,1	$0,42 \pm 0,05$	$6,7 \pm 0,8$	$0,32 \pm 0,05$	71,1
	2	190 ± 2	0,35 (25)	2,0	0,89	[0,350]	$7,3 \pm 0,9$	$0,35 \pm 0,05$	71,1
	3	108 ± 2	0,17 (25)						
$^{155}_{91}\text{Gd}$ 3/2	1	60 ± 3	0,27 (90)	(0,7)	(2,1)		$6,7 \pm 2,4$	$0,31 \pm 0,16$	72
	2	144 ± 2	0,11 (60)	0,21	2,4		$9,2 \pm 1,8$	$0,42 \pm 0,08$	72
	3	84 ± 2	0,46 (60)						
$^{157}_{93}\text{Gd}$ 3/2	2	131 ± 2	0,125(60)	0,36	2,2		$8,8 \pm 1,8$	$0,36 \pm 0,08$	65,1
	3	76 ± 1	0,35 (60)						
$^{161}_{95}\text{Dy}$ 5/2	2	105 ± 2	0,009(80)					0,31	b 39,1
$^{163}_{97}\text{Dy}$ 5/2	1	74 ± 1	0,24 (40)	3,2	1,74	$0,56 \pm 0,15$	$6,1 \pm 1,2$	$0,28 \pm 0,08$	63,1
	2	168 ± 2	0,43 (25)	5,4	0,98	[0,350]	$7,7 \pm 0,9$	$0,34 \pm 0,05$	63,1
	3	94 ± 2	0,079(50)						
$^{167}_{99}\text{Er}$ 7/2	1	79 ± 2	0,54 (50)	4,1	2,9	$0,29 \pm 0,09$	$8,3 \pm 2,1$	$0,34 \pm 0,09$	53,1
	2	179 ± 2	0,090(40)	0,48	0,86	[0,257]	$8,9 \pm 1,8$	$0,37 \pm 0,08$	53,1
	3	100 ± 1	0,19 (30)						
$^{173}_{103}\text{Yb}$ 5/2	1	79 ± 2	0,52 (35)	2,8	3,2	$0,40 \pm 0,10$	$8,2 \pm 1,5$	$0,33 \pm 0,07$	68,1
	2	180 ± 2	0,078(40)	0,32	1,3	[0,350]	$8,8 \pm 1,7$	$0,35 \pm 0,08$	67,1
	3	101 ± 1	0,24 (35)						
$^{177}_{105}\text{Hf}$ 7/2	1	113 ± 1	1,02 (40)	11,6	3,4	$0,26 \pm 0,08$	$9,0 \pm 1,8$	$0,31 \pm 0,08$	75,1
	2	250 ± 2	0,53 (40)	3,8	0,90	[0,257]	$9,1 \pm 1,8$	$0,31 \pm 0,08$	75,1
	3	137 ± 2	0,14 (50)						
$^{179}_{107}\text{Hf}$ 9/2	1	122 ± 2	0,76 (25)	10,7	2,35	$0,14 \pm 0,06$	$7,9 \pm 1,0$	$0,30 \pm 0,05$	66,1
	2	272 ± 6	0,060(55)	0,52	0,33	[0,204]	$6,5 \pm 2,0$	$0,25 \pm 0,12$	68,1
	3	150 ± 3	0,115(60)						
$^{185}_{110}\text{Re}$ 5/2	1	128 ± 1	0,78 (20)	4,6	2,4	$0,32 \pm 0,06$	$7,1 \pm 0,9$	$0,25 \pm 0,05$	110,1
	2	287 ± 4	0,039(45)	0,13	0,76	[0,350]	$6,8 \pm 1,1$	$0,25 \pm 0,06$	108,1
	3	159 ± 2	0,30 (30)						
$^{187}_{112}\text{Re}$ 5/2	1	134 ± 1	0,62 (20)	3,9	1,73	$0,36 \pm 0,06$	$6,0 \pm 0,7$	$0,21 \pm 0,05$	111,1
	2	300 ± 5	0,046(45)	0,18	0,63	[0,350]	$6,1 \pm 1,0$	$0,22 \pm 0,06$	111,1
	3	166 ± 2	0,26 (30)						

Tabelle X

Anregung mittels 4 MeV-Protonen. Registriert wurden Energie, Ausbeute und Winkelgammastrahlung.

11 ε_2 %	12 A_2 %	13 $e(\%E2)$, (sign. δ) aus λ_2	14 aus $W(\Theta)$	15 $B(M1)$ $\left(\frac{e\hbar^2}{2Mc}\right)^2$	16 μ_0 $\frac{e\hbar}{2Mc}$	17 g_K	18 g_R
- 0,4 \pm 0,1 + 3,4 \pm 0,4 + 11 \pm 6	- 0,65 \pm 0,16 + 4,0 \pm 0,5 + 12,5 \pm 6,5	(-) (+)	100 1 \pm 1 1 $\begin{smallmatrix} +2 \\ -1 \end{smallmatrix}$	0 10 $\begin{smallmatrix} +50 \\ -2 \end{smallmatrix}$	+ 3,4		
+ 11,0 \pm 0,2 + 18,5 \pm 1,8	+ 17,2 \pm 0,3 + 28,3 \pm 2,8	(+) 36 \pm 9	100 31 \pm 6	0,022 \pm 0,006 0 0,029 \pm 0,006	+ 1,6 \pm 0,1	0,68 \pm 0,06 0,67	0,41 \pm 0,06 0,42
+ 8,5 \pm 2,2 - 12,4 \pm 2	+ 19,0 \pm 4,8 - 29,7 \pm 4,3	(-) 2,15 \pm 0,95	100 3,4 $\begin{smallmatrix} +2,3 \\ -1,7 \end{smallmatrix}$	0 0,19 $\begin{smallmatrix} +0,20 \\ -0,08 \end{smallmatrix}$	- 0,31 \pm 0,04	- 0,51 $\begin{smallmatrix} +0,10 \\ -0,16 \end{smallmatrix}$ - 0,60	0,26 $\begin{smallmatrix} +0,24 \\ -0,16 \end{smallmatrix}$ 0,40
+ 9,6 \pm 2,2 - 12,4 \pm 1,5	+ 22,2 \pm 5,0 - 30,8 \pm 3,7	(-) 3,6 \pm 1,6	100 3,8 $\begin{smallmatrix} +2,3 \\ -1,5 \end{smallmatrix}$	0 0,16 $\begin{smallmatrix} +0,15 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$	- 0,37 \pm 0,04	$\begin{smallmatrix} +0,10 \\ -0,20 \end{smallmatrix}$ - 0,65	$\begin{smallmatrix} +0,25 \\ -0,15 \end{smallmatrix}$ 0,35
					- 0,38 \pm 0,05		
+ 9,9 \pm 0,3 - 14,2 \pm 3	+ 16,8 \pm 0,5 - 26,1 \pm 5,5	(-) 81 \pm 36	100 88 $\begin{smallmatrix} +4,5 \\ -6 \end{smallmatrix}$	0,00082 $\begin{smallmatrix} 98 \\ 38 \end{smallmatrix}$ 0 0,0030 $\begin{smallmatrix} 39 \\ 14 \end{smallmatrix}$	+ 0,53 \pm 0,05	0,19 \pm 0,03 0,18	0,24 \pm 0,04 0,26
\pm 10,1 \pm 1,5 - 18,6 \pm 4	+ 16,5 \pm 2,4 - 33,4 \pm 7,2	(-) 12,4 \pm 4,3	100 9,6 $\begin{smallmatrix} +10 \\ -5 \end{smallmatrix}$	0,096 $\begin{smallmatrix} +0,10 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$ 0 0,175 $\begin{smallmatrix} +0,20 \\ -0,10 \end{smallmatrix}$	- 0,5 \pm 0,1	- 0,24 \pm 0,08 - 0,25	0,19 \pm 0,15 0,20
+ 10,6 \pm 1,5 - 17,0 \pm 2	+ 17,0 \pm 2,4 - 29,9 \pm 3,5	(-) 5,4 \pm 1,9	100 4,6 $\begin{smallmatrix} +3 \\ -1,6 \end{smallmatrix}$	0,21 $\begin{smallmatrix} +0,12 \\ -0,08 \end{smallmatrix}$ 0 0,57 $\begin{smallmatrix} +0,30 \\ -0,22 \end{smallmatrix}$	- 0,67 \pm 0,01	- 0,49 \pm 0,08 - 0,58	0,31 \pm 0,18 0,53
+ 13,8 \pm 1,1 - 17,5 \pm 5,8	+ 16,5 \pm 1,3 - 23,2 \pm 7,7	(-) 92 \pm 35	100 91 $\begin{smallmatrix} +5 \\ -8 \end{smallmatrix}$	0,0020 $\begin{smallmatrix} 40 \\ 10 \end{smallmatrix}$ 0 0,0037 $\begin{smallmatrix} 74 \\ 16 \end{smallmatrix}$	+ 0,61 \pm 0,03	0,16 \pm 0,03 0,16	0,22 \pm 0,04 0,23
- 25 \pm 7	- 32,2 \pm 9	(-) 17 \pm 12	10,5 $\begin{smallmatrix} +20 \\ -7 \end{smallmatrix}$	0,17 $\begin{smallmatrix} +0,25 \\ -0,13 \end{smallmatrix}$ 0 0,20 $\begin{smallmatrix} +0,30 \\ -0,15 \end{smallmatrix}$	- 0,47 \pm 0,03	- 0,19 $\begin{smallmatrix} +0,02 \\ -0,03 \end{smallmatrix}$ - 0,18	0,29 $\begin{smallmatrix} +0,08 \\ -0,15 \end{smallmatrix}$ 0,23
+ 14 \pm 4 + 1,6 \pm 0,2	+ 14,8 \pm 4 + 1,8 \pm 0,2	(+) 3,2 \pm 1,0	100 3,4 \pm 0,2	0,58 \pm 0,03 0 0,69 \pm 0,04	+ 3,144	1,59 \pm 0,01 1,61	0,43 \pm 0,03 0,39
+ 12 \pm 6 + 0,6 \pm 0,1	+ 12,2 \pm 6 + 0,6 \pm 0,1	(+) 3,0 \pm 1,0	100 3,0 \pm 0,2	0,52 \pm 0,03 0 0,71 \pm 0,05	+ 3,176	1,63 \pm 0,01 1,62	0,36 \pm 0,03 0,39

Aus Messungen der Winkelkorrelation der Kaskade $3/2^+ \rightarrow (72 \text{ KeV}) \rightarrow 7/2^+ \rightarrow (136 \text{ KeV}) \rightarrow 5/2^+$ beim Betazerfall von W^{187} erhielten BEHREND und NEUERT³⁰⁾ eine obere Grenze von $e_1 = 1,5\%$ E2 für den 136 KeV-Übergang. Zusammen mit dem von uns bestimmten Wert $e_3 = (3,0 \pm 0,2)\%$ E2 erhält man $(\delta_1/\delta_3)_{\text{exp}}^2 = 1,7$ gegenüber einem theoretischen Wert $(\delta_1/\delta_3)_{\text{th}}^2 = 1,035$. Diese Diskrepanz kann kaum durch die experimentelle Unsicherheit erklärt werden; sie deutet vielmehr an, dass die zur Berechnung von $(\delta_1/\delta_3)_{\text{th}}^2$ gemachten Voraussetzungen nicht genügend erfüllt sind.

Tabelle X

Erläuterung der Kolonnen:

Die mit * bezeichneten Nummern verweisen auf Formeln aus der Arbeit²⁾.

- 1 Targetkern und Spin des Grundzustands;
- 2 Bezeichnung des beobachteten Übergangs ($i = 1$: Zerfall des ersten angeregten Niveaus; $i = 2$: Crossover-Übergang aus dem zweiten angeregten Niveau in den Grundzustand; $i = 3$: Kaskadenübergang);
- 3 Gammaenergie;
- 4 Partielle reduzierte Anregungswahrscheinlichkeit; in runden Klammern ist der Fehler in Prozenten des Messwertes angegeben. Die Verhältnisse von Anregungswahrscheinlichkeiten für ein einzelnes Isotop sind ca. 15% genauer;
- 5 Gamma-Intensitätsverhältnisse: $\lambda_1 = f_1/f_3$
 $\lambda_2 = f_2/f_3 = (\text{crossover/cascade})$;
- 6 Reduzierte Anregungswahrscheinlichkeit; die prozentualen Fehler sind gleich wie die in Kolonne 5 angegebenen. Die Konversionskoeffizienten wurden aus den Angaben von Tabelle II und Kolonne 14 entnommen;
- 7 Verhältnis der reduzierten Anregungswahrscheinlichkeiten; theoretische Werte des kollektiven Kernmodells in eckigen Klammern (33*);
- 8 Inneres elektrisches Quadrupolmoment (47*);
- 9 Deformationsparameter (48*), (46*);
- 10 Reziprokes Trägheitsmoment: $3 \hbar^2/\mathfrak{J}$;
- 11 Anisotropie der Gammawinkelverteilung (2);
- 12 Unter der Annahme $\varepsilon_4 = 0$ berechneter Winkelkorrelationskoeffizient (1);
- 13 E2-Anteil der Gammastrahlung aus λ_2 (38*); das in Klammern angegebene Vorzeichen bedeutet $\text{sig}(\delta) = \text{sig}(E2/M1)^{1/2}$;
- 14 E2-Anteil der Gammastrahlung aus $W(\Theta)$; (59*) und ³⁸⁾;
- 15 M1-Zerfallswahrscheinlichkeit, berechnet aus den E2-Anteilen von Kolonne 14 (36*); für das Mischungsverhältnis δ_1^2 des Übergangs $i = 1$ wurde der aus δ_3^2 nach (39*) berechnete Wert verwendet;
- 16 Magnetisches Moment im Grundzustand nach ²⁴⁾ und ⁸⁾;
- 17 Gyromagnetischer Faktor der inneren Nukleonenbewegung (45*);
- 18 Gyromagnetischer Faktor der kollektiven Rotation (44*).

Anmerkungen

a Die nach den Werten für $B(M1)$ aufgeführten Ziffern geben den maximalen bzw. minimalen Wert der letzten beiden Stellen an.

b Deformationsparameter β aus den Angaben von ELBEK *et al.*²¹⁾.

V. Zusammenfassung und Diskussion

Die Theorie des kollektiven Modells nach BOHR und MOTTELSON³²⁾ ergibt bei deformierten Kernen ein besonders einfaches Kopplungsschema für den totalen Spin I und seine Projektion auf die Symmetrieachse des Kerns. Dies hat zur Folge, dass die Verhältnisse zwischen den Anregungsenergien und diejenigen zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten eines Kerns nur von geometrischen Faktoren abhängig sind. Die relativ hohen experimentellen Unsicherheiten in der Bestimmung von Gammaintensitäten erlauben indessen nicht, kleine prinzipiell mögliche Abweichungen festzustellen.

Tabelle X enthält sämtliche Messergebnisse sowie die mit Hilfe des kollektiven Modells daraus abgeleiteten Kernparameter. Die Resultate fügen sich gut in die allgemeine Systematik der deformierten Kerne ein.

Der Vergleich der gemessenen Energieverhältnisse mit den theoretischen Werten (siehe Tabelle XI) zeigt, dass mit Ausnahme von Eu^{151} alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kerne ein Rotationsspektrum besitzen.

Tabelle XI

Verhältnis der Anregungsenergien der ersten beiden Rotationszustände

Isotop I_0	Eu^{153} 5/2	Dy^{163} 5/2	Er^{167} 7/2	Yb^{173} 5/2	Hf^{177} 7/2	Hf^{179} 9/2	Re^{185} 5/2	Re^{187} 5/2
$\left(\frac{E_1}{E_2}\right)_{\text{exp}}$	2,32	2,27	2,26	2,28	2,23	2,23	2,24	2,24
Fehler des exp. Wertes	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,09	0,09	0,09
$\left(\frac{E_1}{E_2}\right)_{\text{th}}$	2,29	2,29	2,22	2,29	2,22	2,18	2,29	2,29

In Figur 28 sind die reziproken Trägheitsmomente $3 \hbar^2/\mathfrak{J}$ in Funktion der Neutronenzahl N aufgetragen. Die Werte für ug-Kerne wurden der Arbeit²⁾ und der Kolonne 10 von Tabelle X entnommen. Für gg-Kerne wurden die Zusammenstellungen^{2) 28) 34) 35) 36)} verwendet. Die ausgezogene Linie entspricht dem Verlauf des Trägheitsmomentes \mathfrak{J}_{rig} eines starren Ellipsoids der Exzentrizität β . Die Trägheitsmomente der gg-Kerne zeigen eine eher regelmässige Abhängigkeit von N und Z , wogegen diejenigen der ug-Kerne ziemlich grosse Schwankungen aufweisen. Für Dy^{161} erreicht \mathfrak{J} den Wert \mathfrak{J}_{rig} .

Figur 29 zeigt die inneren elektrischen Kern-Quadrupolmomente Q_0 in Funktion von N . Für Kerne mit Neutronenzahlen zwischen 90 und 105 ist Q_0 praktisch konstant (ca. $8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$). Im Bereich von 105 bis 115 Neutronen nimmt das Quadrupolmoment auf etwa den halben Wert ab. Der Deformationsparameter β eines homogen geladenen Ellipsoids mit dem Quadrupolmoment Q_0 ist ebenfalls in Figur 29 angegeben.

Unter der Annahme, dass Übergänge zwischen Rotationsniveaus die innere Kernstruktur unverändert lassen, ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $B_2(E2)/B_1(E2)$ nur von I_0 abhängig. In Kolonne 7 von Tabelle X sind die gemessenen Verhältnisse mit den theo-

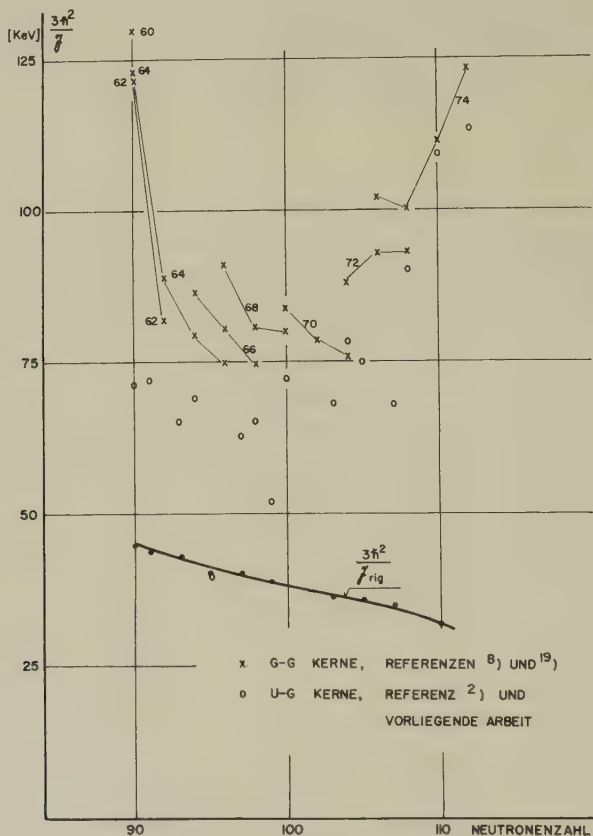


Fig. 28

Reziproke Trägheitsmomente

Die zum gleichen Element gehörenden Punkte für gg-Kerne sind durch eine Linie miteinander verbunden, wobei die Kernladungszahlen angegeben sind.

retischen Werten verglichen. Unter Beachtung der grossen experimentellen Unsicherheit kann von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden.

Bei Übergängen aus dem ersten angeregten Niveau werden für $I_0 \geq 5/2$ die Anisotropien klein. Die Abhängigkeit der Koeffizienten A_2 vom Mischungsverhältnis δ_1 ist zu gering, als dass aus der Winkelverteilung

dieser Linie auf deren E2-Anteil (e_1) geschlossen werden könnte. Aus demselben Grund kann auch der Effekt der Kaskadenanregung nur schwer beobachtet werden. Immerhin gelang es in zwei Fällen (Eu¹⁵³ und Hf¹⁷⁹, siehe Einzeldiskussion), den Beitrag der Kaskadenanregung wenigstens qualitativ nachzuweisen.

Im Bohr-Mottelson-Modell kann der E2-Anteil des Kaskadenübergangs (e_3) aus dem Verzweigungsverhältnis (λ_2) berechnet werden. Dieser Wert

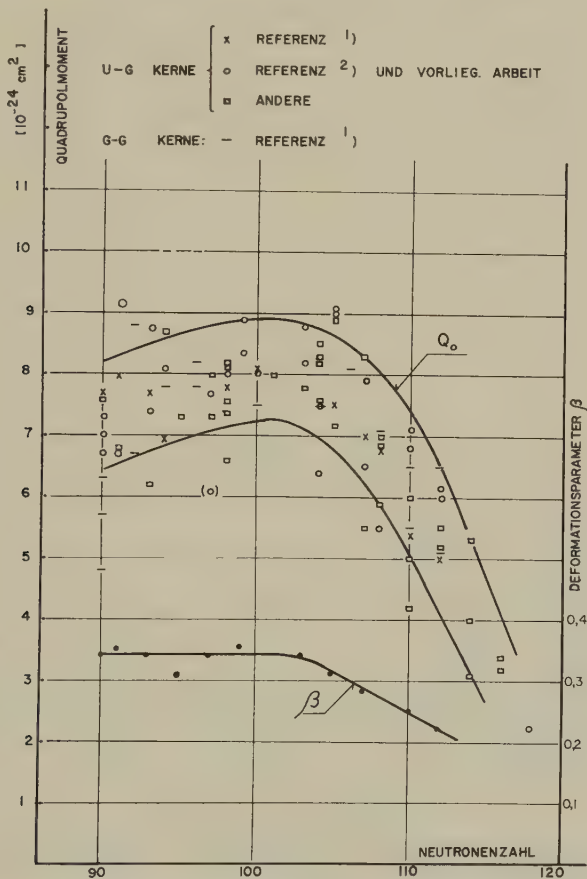


Fig. 29

Quadrupolmomente und Deformationsparameter

lässt sich mit dem aus der Winkelverteilung direkt erhaltenen Mischungsverhältnis vergleichen (Tab. X, Kolonnen 13 und 14). Die Kombination beider Resultate erlaubt die Festsetzung des Vorzeichens von δ_3 , so dass das eine Wertepaar der gyromagnetischen Faktoren g_K und g_R ausgeschlossen werden kann. Die gyromagnetischen Faktoren der inneren

Nukleonenbewegung g_K wurden von MOTTELSON und NILSSON³⁷⁾ für Nukleonen in einem sphäroidalen Potential berechnet. Tabelle XII vergleicht die theoretischen Werte g_K mit denjenigen, welche aus dem experimentellen Wert $B(M1)$ mit Hilfe des kollektiven Modells berechnet wurden. Wenn auch, mit Ausnahme von Eu^{153} , die absoluten Werte der theoretischen Angaben etwas zu gross sind, beschreiben sie doch recht gut den Verlauf der gyromagnetischen Faktoren der inneren Kernstruktur.

Tabelle XII
Magnetische Momente und gyromagnetische Faktoren

Isotop	$\mu_{\text{th.}}$	$g_K \text{ th.}$	$g_K \text{ exp.}$
Eu^{153}	0,9	0,34	0,68
Gd^{155}	-0,5	-0,83	-0,60
Gd^{157}	-0,5	-0,83	-0,62
Dy^{163}	1,1	0,42	0,18
Er^{167}	-0,8	-0,41	-0,25
Yb^{173}	-0,8	-0,61	-0,55
Hf^{177}	1,4	0,4	0,16
Hf^{179}	-1,0	-0,36	-0,18
Re^{185}	3,7	1,9	1,63
Re^{187}	3,7	1,9	1,62

$\mu_{\text{th.}}$ = magnetisches Moment nach MOTTELSON und NILSSON³⁷⁾ ($g_R = Z/A$);

$g_K \text{ th.}$ = gyromagnetischer Faktor der inneren Nukleonenbewegung nach MOTTELSON und NILSSON³⁷⁾;

$g_K \text{ exp.}$ = gyromagnetischer Faktor aus Tabelle X, Kolonne 18.

Die finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden von der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds zur Verfügung gestellt.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn KURT ALDER für sein Interesse an diesen Untersuchungen sowie für viele wertvolle Diskussionen unseren Dank aussprechen.

VI. Literaturverzeichnis

- ¹⁾ K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON and A. WINThER, *Revs. Modern Phys.* **28**, 432 (1956).
- ²⁾ M. MARTIN, P. MARMIER und J. DE BOER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 435 (1958).
- ³⁾ C. F. COOK, C. M. CLASS and J. T. EISINGER, *Phys. Rev.* **96**, 658 (1954).
- ⁴⁾ W. I. GOLDBURG and R. M. WILLIAMSON, *Phys. Rev.* **95**, 767 (1954).
- ⁵⁾ F. K. MCGOWAN and P. H. STELSON, *Phys. Rev.* **99**, 127 (1955).
- ⁶⁾ J. T. EISINGER, C. F. COOK and C. M. CLASS, *Phys. Rev.* **94**, 735 (1954).
- ⁷⁾ F. K. MCGOWAN and P. H. STELSON, *Phys. Rev.* **109**, 901 (1958).
- ⁸⁾ D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER and G. T. SEABORG, *Table of Isotopes*, *Revs. Modern Phys.* **30**, 585 (1958).

- ⁹⁾ CHARLOTTE MEAKER DAVISSON and R. D. EVANS, *Revs. Modern Phys.* **24**, 79 (1952).
- ¹⁰⁾ L. A. SLIV und I. M. BAND, Tabellen für die Konversionskoeffizienten von Gammastrahlung; *K*-Konversion: Moskau und Leningrad 1956; *L*-Konversion: Moskau und Leningrad 1958.
- ¹¹⁾ L. C. BIEDENHARN and M. E. ROSE, *Revs. Modern Phys.* **25**, 729 (1953).
- ¹²⁾ Table of *F*-coefficients, by M. FERENTZ and N. ROSENZWEIG, Argonne National Laboratory report, ANL-5324.
- ¹³⁾ Tables of the Racah-coefficients, by A. SIMON, J. H. VAN DER SLUIS, and L. C. BIEDENHARN, Oak Ridge National Laboratory report, ORNL-1679.
- ¹⁴⁾ J. DE BOER, M. MARTIN und P. MARMIER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 578 (1958) und *Helv. Phys. Acta*, **32**, 377 (1959).
- ¹⁵⁾ C. M. CLASS and U. MEYER-BERKHOUT, *Nucl. Phys.* **3**, 656 (1957).
- ¹⁶⁾ N. P. HEYDENBURG and G. M. TEMMER, *Phys. Rev.* **104**, 981 (1956).
- ¹⁷⁾ E. M. BERNSTEIN and H. W. LEWIS, *Phys. Rev.* **105**, 1524 (1957).
- ¹⁸⁾ G. GOLDRING and G. T. PAULISSEN, *Phys. Rev.* **103**, 1314 (1956).
- ¹⁹⁾ E. L. CHUPP, J. W. M. DU MOND, F. J. GORDON, R. C. JOPSON, and HANS MARK, *Phys. Rev.* **112**, 518 (1958).
- ²⁰⁾ J. H. BJERREGAARD und U. MEYER-BERKHOUT, *Z. Naturf.* **11a**, 273 (1956).
- ²¹⁾ B. ELBEK, K. O. NIELSEN, and M. C. OLESEN, *Phys. Rev.* **108**, 406 (1957).
- ²²⁾ E. M. BERNSTEIN and S. BUCCINO, *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II*, **3**, 55 (1958) und private Mitteilung.
- ²³⁾ N. P. HEYDENBURG and G. F. PIEPER, *Phys. Rev.* **107**, 1297 (1957).
- ²⁴⁾ J. N. L. GAUVIN, *Nucl. Phys.* **8**, 213 (1958).
- ²⁵⁾ J. W. MIHELICH, B. HARMATZ and T. H. HANDLEY, *Phys. Rev.* **108**, 989 (1957).
- ²⁶⁾ K. G. STEFFEN, *Z. Physik* **147**, 132 (1957).
- ²⁷⁾ F. K. MCGOWAN, E. D. KLEMA and P. R. BELL, *Phys. Rev.* **85**, 152 (1952); s. auch E. D. KLEMA, *Phys. Rev.* **109**, 1652 (1958).
- ²⁸⁾ R. H. DAVIS, A. S. DIVATIA, D. A. LIND and R. D. MOFFAT, *Phys. Rev.* **103**, 1801 (1956).
- ²⁹⁾ E. A. WOLICKI, L. W. FAGG and E. H. GEER, *Phys. Rev.* **105**, 238 (1957).
- ³⁰⁾ H. J. BEHREND und H. NEUERT, *Z. Naturf.* **13a**, 208 (1958).
- ³¹⁾ R. J. ELLIOTT and K. W. H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc. (London)* **219**, 387 (1953).
- ³²⁾ A. BOHR and B. R. MOTTELSON, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd.* **27**, No. 16 (1953).
- ³³⁾ S. G. NILSSON, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat. fys. Medd.* **29**, No. 16 (1955); B. R. MOTTELSON and S. G. NILSSON, *Phys. Rev.* **99**, 1615 (1955).
- ³⁴⁾ P. STAEHELIN und P. PREISWERK, *Nuovo Cimento* **10**, 1219 (1953).
- ³⁵⁾ G. SCHARFF-GOLDHABER, *Phys. Rev.* **103**, 837 (1956) und *Phys. Rev.* **90**, 587 (1953).
- ³⁶⁾ J. M. HOLLANDER, *Phys. Rev.* **103**, 1590 (1956).
- ³⁷⁾ B. R. MOTTELSON and S. G. NILSSON, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.* **1**, No. 8, 1 (1959).
- ³⁸⁾ R. G. ARNS and M. L. WIEDENBECK, *Phys. Rev.* **111**, 1631 (1958).
- ³⁹⁾ V. RAMSAK, M. C. OLESEN and B. ELBEK, *Nucl. Phys.* **6**, 451 (1958).
-

Scattering Integral Equations in Hilbert Space

von **Alberto Galindo Tixaire**

Junta de Energía Nuclear, Madrid

(1. VI. 1959)

Summary. This paper is devoted to extend the mathematically and physically rigorous theory given by Jauch for the multichannel scattering systems. With this purpose, several integral representations of the Möller operators are obtained which are related to three integration methods: Riemann, Cauchy and Riemann-Stieltjes integrals of operator valued functions. Accordingly we derive as well three types of integral equations for the ingoing and outgoing waves within Hilbert space. We study their validity range, and give reasonable conditions on the channel interaction hamiltonians in order to justify them. Our results apply with a wide class of «switching factors». The Lippmann-Schwinger equations appear as formal solutions of our *RS*-integral equations outside Hilbert space.

1. Introduction

In spite of the importance that the mathematical theory of scattering presents in relation to physics, we can say that almost every paper dealing with it, is reduced to a formal and heuristic handling of some known topics, without a careful examination of their legitimacy and physical sense. The existence of some limiting properties was not warranted, and every operator was handled as if it might possess all the conditions required to legitimate the expressions involving it. But, of course, that is not a right way. A great part of the inconsistencies we meet in quantum field theory are due to an incorrect use of senseless functions and operators, as many authors have already emphasized^{1) 2) 3)}. In scattering theory we are faced with a similar situation. The time-independent formalism is not the most appropriate tool for its treatment because of two main reasons: the first one, of a physical nature, since such a formalism does not describe the evolution character of the scattering systems; the last one, of a mathematical nature, because no scattering state can have a well-defined energy and therefore, it cannot be a stationary state. Even the time-dependent formalism used so far, with the exception next quoted, needed a careful reviewing, owing to its mathematically incomplete exposure*). Not much time ago, JAUCH^{4) 5)} afforded a first

*) Although there are some other papers on scattering whose mathematical correctness is quite complete, they lack generality and are reduced to study some special points concerning this subject.

approach to this problem, by giving out a rigorous basis to handle the scattering systems. We go on this way, and we make his results more explicit for applications, overpassing as well the above difficulties.

Let us recall some questions needed to understand the following. \mathfrak{H} will be the physical state space, and so, it will be considered as a Hilbert space*), with a definite metric. The motion of the physical system which we shall be concerned with is given by an unitary group V_t , whose infinitesimal generator is a self-adjoint^{7) 8)} time-independent hamiltonian operator H of \mathfrak{H} (so we assume the system to be closed). The scattering states ψ_t always belong to the continuum subspace $C \subseteq \mathfrak{H}$, i.e., the subspace associated with the continuum spectrum of H . According to the results by JAUCH^{4) 5)}

$$\mathfrak{C} = \sum_{\alpha} \overline{\mathfrak{R}_{+}^{(\alpha)}} = \sum_{\alpha} \overline{\mathfrak{R}_{-}^{(\alpha)}} \quad (1.1)$$

where \sum_{α} denotes direct summation, α is the channel index, and $\mathfrak{R}_{\pm}^{(\alpha)}$ are orthogonal**) subspaces of \mathfrak{H} , ranges of partial isometries $\Omega_{\pm}^{(\alpha)}$ (Möller operators) with domains $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)} \subseteq \mathfrak{H}^{***}$. $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)}$ need not being disjoint, since it is possible⁹⁾ that one of them be the whole \mathfrak{H} (that is the case when we consider the «free» channel, in which all the particles are free either at $t = -\infty$, or at $t = +\infty$). The operators $\Omega_{\pm}^{(\alpha)}$ are given^{4) 5)} by the limits

$$\Omega_{+}^{(\alpha)} = \lim_{t \rightarrow -\infty} V_t^{\dagger} U_t^{(\alpha)} \quad , \quad \Omega_{-}^{(\alpha)} = \lim_{t \rightarrow +\infty} V_t^{\dagger} U_t^{(\alpha)} \quad (1.2)$$

when they exist in the strong topology^{7) 8) 10)}; it can be shown that these limits exist on some subspaces $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)} \subseteq \mathfrak{H}$, and they are next prolonged to be zero on the orthogonal complements of $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)}$. $U_t^{(\alpha)}$ are the α channel unitary operators, generated by the self-adjoint hamiltonians $H_0^{(\alpha)}$.

The Section 2 of this paper is devoted to derive some integral representations of $\Omega_{\pm}^{(\alpha)}$, $\Omega_{\pm}^{(\alpha)\dagger}$. They are connected to three types of operator valued functions integrals¹⁰⁾: the R (iemann) integration, which provides the R -integral representation with a large class of «weight» functions, enclosing the one given by JAUCH⁴⁾; the C (auchy) integration, which give to us the C -integral representation, and finally, the R (iemann) – S (ieltjes) integration, by means of which we obtain the RS -integral representation,

*) We do not assume \mathfrak{H} to be separable, and so, our results are also valid for 'myriotic fields'^{1) 2) 3) 6)} in which the actual possibility of an infinite number of 'bare' particles makes the Hilbert space non separable.

**) The proof of this orthogonality⁵⁾, is based upon the mean ergodic theorem, which is valid also when \mathfrak{H} is non separable⁷⁾.

***) It is not necessary to suppose that $\mathfrak{D}_{+}^{(\alpha)} = \mathfrak{D}_{-}^{(\alpha)}$, as made by JAUCH. But it can be proved, as he remarked⁴⁾, that such an equality comes from the time-reversal invariance.

that provides a rigorous sense to the formal results by GELL-MANN and GOLDBERGER¹¹⁾).

In Section 3 we apply the results of Section 2 to derive correspondingly three integral equations for the ingoing (outgoing) states. Some difficulties arise owing to the possible unboundness of the interaction hamiltonians $H_I^{(\alpha)}$. To overpass them we state explicitly some very general conditions on the domains \mathfrak{D}_H , $\mathfrak{D}_{H_0^{(\alpha)}}$ and $\mathfrak{D}_{H_I^{(\alpha)}}$ of H , $H_0^{(\alpha)}$ and $H_I^{(\alpha)}$. Our R -integral equations generalizes the results by COOK¹²⁾ and HACK¹³⁾, and the RS -integral equations show a quite clear resemblance to the LIPPMANN-SCHWINGER¹⁴⁾ ones, which appear to be their formal solution outside the Hilbert space. Questions concerning the iteration solution method and the scattering operator will be treated in a subsequent paper.

2. Integral Representations of $\Omega_{\pm}^{(\alpha)}$, $\Omega_{\pm}^{(\alpha)\dagger}$.

On brevity sake all the proofs and supplementary requirements will be given for $\Omega_+^{(\alpha)}$, since for the other MÖLLER operators they are quite similar; so we shall merely write mutatis mutandis the corresponding results. In addition we shall only indicate the outlines of the proofs, the details being omitted whenever that does not get any trouble.

a) R -integral Representation

Let $g_+(t, \varepsilon)$ be a non-negative real function of $t \in J_- \equiv (-\infty, 0]$ and $\varepsilon \in J_{\varepsilon_0} \equiv (0, \varepsilon_0]$; we assume that $g_+(t, \varepsilon)$ is continuous in t , and that

$$\int_{-\infty}^0 g_+(t, \varepsilon) dt = 1, \text{ for every } \varepsilon \in J_{\varepsilon_0} \quad (2a.1)$$

The operator valued function $g_+(t, \varepsilon) V_t^\dagger U_t^{(\alpha)}$ is strongly continuous in t , and, in addition, its norm $g_+(t, \varepsilon)$ is integrable on J_- for every $\varepsilon \in J_{\varepsilon_0}$. Therefore, there exists the R -integral^{10) 15)}

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] \equiv \int_{-\infty}^0 g_+(t, \varepsilon) V_t^\dagger U_t^{(\alpha)} dt \quad (2a.2)$$

in the strong topology*). The operator $\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)]$ is bounded, and $\|\Omega_+^{(\alpha)}[g_+ \cdot, \varepsilon]\| \leq 1$. Let us next assume that

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\tau}^0 \frac{g_+(t/\varepsilon, \varepsilon)}{\varepsilon} dt \leq K \tau \text{ for every } \tau \in (0, \tau_0) \quad (2a.3)$$

*) To avoid repetitions in the following, whenever we speak on the existence of a limit or an integral, it must be understood in the strong convergence, unless we specify the contrary.

Then, by means of a similar procedure to that used by JAUCH⁴⁾ in his Lemma 6, it can be immediately shown that

$$\Omega_+^{(\alpha)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] \text{ on } \mathfrak{D}_+^{(\alpha)} \quad (2a.4)$$

Analogously

$$\Omega_-^{(\alpha)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \Omega_-^{(\alpha)}[g_-(\cdot, \varepsilon)] \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_0^\infty g_-(t, \varepsilon) V_t^\dagger U_t^{(\alpha)} dt \text{ on } \mathfrak{D}_-^{(\alpha)} \quad (2a.5)$$

and

$$\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \Omega_\pm^{(\alpha)\dagger}[g_\pm(\cdot, \varepsilon)] \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{\mp\infty}^0 g_\pm(t, \varepsilon) U_t^{(\alpha)\dagger} V_t dt \text{ on } \mathfrak{R}_\pm^{(\alpha)} \quad (2a.6)$$

Although for our purposes we need no more than (2a.4), (2a.5), (2a.6), it is interesting, from a theoretical point of view, to investigate if the restrictions on the validity domains of the above expressions can be dropped or weakened. We know that to be true for simple scattering systems⁴⁾ whenever we take $g_\pm(t, \varepsilon) = \varepsilon e^{\mp \varepsilon t}$. However we have failed to prove it in the most general multichannel case*).

We have then been able to write $\Omega_\pm^{(\alpha)}$, $\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger}$, as a limit of an integral average of the unitary operators $V_t^\dagger U_t^{(\alpha)}, U_t^{(\alpha)\dagger} V_t$, with a suitable class of weight functions $g_\pm(t, \varepsilon)$, enclosing the special case treated by JAUCH⁴⁾. It is worth to remark that the «adiabatic hypothesis» with a general class of «switching factors» is not but a simple consequence of treating with scattering systems^{4) 5)}.

b) *C-integral Representation*

Let σ_α be any compact subset of the spectral set of $H_0^{(\alpha)}$, and $\mathfrak{M}(\sigma_\alpha)$ its corresponding subspace. One has

$$U_t^{(\alpha)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C[\sigma_\alpha]} e^{-izt} R(z, H_0^{(\alpha)}) dz, \text{ on } \mathfrak{M}(\sigma_\alpha) \quad (2b.1)$$

where $C[\sigma_\alpha]$ is an oriented envelope¹⁰⁾ of an arbitrary bounded open subset***) of the complex plain containing σ_α , and where $R(z, H_0^{(\alpha)}) \equiv (z - H_0^{(\alpha)})^{-1}$ is the resolvent of $H_0^{(\alpha)}$ at z .

If we assume that for a fixed $g_+(t, \varepsilon)$, and for every compact subset σ_α , there exists some $C[g_+(\cdot, \varepsilon), \sigma_\alpha]$ such that

$$\int_{-\infty}^0 g_+(t, \varepsilon) e^{-izt} V_t^\dagger dt \equiv N_+[g_+(\cdot, \varepsilon), z] \text{ exists} \quad (2b.2)$$

*) We are indebted to Professor JAUCH for a private communication on this subject.

**) We suppose that this oriented envelope consists of a finite number of closed simple Jordan curves.

for every $z \in C[g_+(\cdot, \varepsilon), \sigma_\alpha]$ and $\varepsilon \in J_{\varepsilon_0}$, $N_+[g_+(\cdot, \varepsilon), z]$ being strongly continuous on $C[g_+(\cdot, \varepsilon), \sigma_\alpha]$ as a function of z , we can substitute (2b.1), (2b.2) in (2a.2) to obtain, by interchanging the integration order (whose legitimacy comes from the above conditions), the following expression

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{C[g_+(\cdot, \varepsilon), \sigma_\alpha]} N_+[g_+(\cdot, \varepsilon), z] R(z, H_0^{(\alpha)}) dz \text{ on } \mathfrak{M}(\sigma_\alpha) \quad (2b.3)$$

Therefore

$$\Omega_\pm^{(\alpha)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{C[g_\pm(\cdot, \varepsilon), \sigma_\alpha]} N_\pm[g_\pm(\cdot, \varepsilon), z] R(z, H_0^{(\alpha)}) dz \text{ on } \mathfrak{M}(\sigma_\alpha) \cap \mathfrak{D}_\pm^{(\alpha)} \quad (2b.4)$$

$$\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{C[g_\pm(\cdot, \varepsilon), \sigma]} N_\pm^{(\alpha)}[g_\pm(\cdot, \varepsilon), z] R(z, H) dz \text{ on } \mathfrak{M}(\sigma) \cap \mathfrak{R}_\pm^{(\alpha)} \quad (2b.5)$$

which are the C -integral representations we were looking for, and whose applicability is restricted to the elements of $\mathfrak{D}_\pm^{(\alpha)}$, $\mathfrak{R}_\pm^{(\alpha)}$, which contain only bounded energies in relation to $H_0^{(\alpha)}$, H , respectively*). In the simple case $g_\pm(t, \varepsilon) = \varepsilon e^{\pm \varepsilon t}$, we get

$$\Omega_\pm^{(\alpha)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\pm \varepsilon}{2\pi} \int_{C(\varepsilon, \sigma_\alpha)} R(z \pm i\varepsilon, H) R(z, H_0^{(\alpha)}) dz \text{ on } \mathfrak{M}(\sigma_\alpha) \cap \mathfrak{D}_\pm^{(\alpha)} \quad (2b.6)$$

$$\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\pm \varepsilon}{2\pi} \int_{C(\varepsilon, \sigma)} R(z \pm i\varepsilon, H_0^{(\alpha)}) R(z, H) dz \text{ on } \mathfrak{M}(\sigma) \cap \mathfrak{R}_\pm^{(\alpha)} \quad (2b.7)$$

where $C(\varepsilon, \sigma_\alpha)$, $C(\varepsilon, \sigma)$ can be chosen inside the strip $|Imz| \leq \varepsilon/2$.

c) RS-integral Representation

Let us consider again (2a.2). If $E_\lambda^{(\alpha)}$ is the identity resolution corresponding to $H_0^{(\alpha)}$, and if $P_J^{(\alpha)}$ is the spectral projector on a closed interval $J \equiv [\lambda_0, \lambda_1]$, one has⁷⁾

$$U_t^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} = \int_J e^{-i\lambda t} dE_\lambda^{(\alpha)} \text{ in the norm topology,} \quad (2c.1)$$

*) Although it is not easy to check mathematically if these elements exist, it is very likely to happen that on physical grounds. In the worst case, however, we can perform a double limit in (2b.3), by putting $P(\sigma_\alpha)$ (spectral projector on σ_α) on the right of $R(z, H_0^{(\alpha)})$ and making $\sigma_\alpha \rightarrow (-\infty, +\infty)$, $\varepsilon \rightarrow +0$.

Let ϱ be a partition of J , and $U_{t,\varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)}$ a corresponding sum in (2c.1). We form the operator

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon), \varrho] P_J^{(\alpha)} \equiv \int_{-\infty}^0 g_+(t, \varepsilon) V_t^\dagger U_{t,\varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} dt \quad (2c.2)$$

If $\varphi \in \mathfrak{H}$, one gets

$$\begin{aligned} & \| \Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] P_J^{(\alpha)} \varphi - \Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon), \varrho] P_J^{(\alpha)} \varphi \| \leq \\ & \leq \int_{-T}^0 g_+(t, \varepsilon) \| U_t^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi - U_{t,\varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi \| dt + \\ & \quad \int_{-\infty}^{-T} g_+(t, \varepsilon) \| U_t^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi - U_{t,\varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi \| dt \quad (2c.3) \end{aligned}$$

We can choose T to be large enough such that, for an arbitrary $\delta > 0$,

$$\int_{-\infty}^{-T} g_+(t, \varepsilon) dt < \delta/4 \| \varphi \| \quad (2c.4)$$

and since $e^{-i\lambda t}$ is uniformly continuous in $\lambda \in J$, $t \in [-T, 0]$,

$$\int_{-T}^0 g_+(t, \varepsilon) \| U_t^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi - U_{t,\varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi \| dt < \delta/2 \quad (2c.5)$$

for a partition norm $|\varrho|$ sufficiently small. Therefore, we have

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] P_J^{(\alpha)} = \lim_{|\varrho| \rightarrow 0} \Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon), \varrho] P_J^{(\alpha)} \quad (2c.6)$$

Writing

$$\int_{-\infty}^0 g_+(t, \varepsilon) V_t^\dagger e^{-i\lambda t} dt \equiv N_+[g_+(\cdot, \varepsilon), \lambda]$$

we deduce

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] P_J^{(\alpha)} = \int_J N_+[g_+(\cdot, \varepsilon), \lambda] dE_\lambda^{(\alpha)} \quad (2c.7)$$

Since $\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)]$ is a bounded operator, we can pass to the limit when $J \rightarrow (-\infty, +\infty)$, and so

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] = \int_{-\infty}^{+\infty} N_+[g_+(\cdot, \varepsilon), \lambda] dE_\lambda^{(\alpha)} \quad (2c.8)$$

Finally, by tending $\varepsilon \rightarrow +0$, we can write in general

$$\Omega_{\pm}^{(\alpha)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} N_{\pm}[g_{\pm}(\cdot, \varepsilon), \lambda] dE_{\lambda}^{(\alpha)} \text{ on } \mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)} \quad (2c.9)$$

$$\Omega_{\pm}^{(\alpha)\dagger} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} N_{\pm}^{(\alpha)}[g_{\pm}(\cdot, \varepsilon), \lambda] dE_{\lambda} \text{ on } \mathfrak{R}_{\pm}^{(\alpha)} \quad (2c.10)$$

If one takes $g_{\pm}(t, \varepsilon) = \varepsilon e^{\pm \varepsilon t}$, (2c.9) and (2c.10) bring over the following expressions

$$\Omega_{\pm}^{(\alpha)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \pm i \varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} R(\lambda \pm i \varepsilon, H) dE_{\lambda}^{(\alpha)} \text{ on } \mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)} \quad (2c.11)$$

$$\Omega_{\pm}^{(\alpha)\dagger} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \pm i \varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} R(\lambda \pm i \varepsilon, H_0^{(\alpha)}) dE_{\lambda} \text{ on } \mathfrak{R}_{\pm}^{(\alpha)} \quad (2c.12)$$

which gives a precise meaning to previous results¹¹⁾.

3. Scattering integral equations

The integral expressions obtained in Section 2, although rigorous, are not suitable enough for practical purposes, owing to the non explicit appearance of the interaction hamiltonians $H_I^{(\alpha)} \equiv H - H_0^{(\alpha)}$, which in the most physical cases are treated as small perturbations whose effects one studies in different approximations. Nevertheless, we are faced with the difficulties arising from the possible unboundness of $H_I^{(\alpha)}$. We cannot avoid them because they often appear, as, for instance, the Coulomb potential with an appropriate cut-off and some velocity-dependent interactions. Not much time ago, it has been proved¹²⁾¹³⁾ that even with unbounded singular potentials satisfying some general conditions, it is possible to get simple scattering systems, whose Möller operators admit integral representations in which H_I appear explicitly, but whose validity is restrained to a suitable domain everywhere dense in \mathfrak{H} . Guided by their results and trying to generalize them, we shall be able to perform the same steps for each one of the integral representations that we have just found out.

a) *R-integral equations*

Let us suppose that for each $H_I^{(\alpha)}$ there exists a domain $\tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)}$ everywhere dense in $\mathfrak{D}_+^{(\alpha)}$ such that

$$a') \tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)} \subseteq \mathfrak{D}_{H^0} \text{ , } U_t^{(\alpha)} \tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)} \subseteq \mathfrak{D}_H, \mathfrak{D}_{H_I^{(\alpha)}} \text{ for } t \in J_-$$

$$b') H_I^{(\alpha)} U_t^{(\alpha)} \text{ is strongly continuous on } \tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)} \text{ as a function of } t \in J_-.$$

Conditions a') and b') able us to provide a mathematical sense to the foregoing expressions. In particular b') indicates that $H_I^{(\alpha)}$ is «well-behaved» enough on $\tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)}$. Both conditions are reasonable on mathematical grounds. We suppose, in addition, that for some $g_+(t, \varepsilon)$,

$$c') \int_{-\infty}^0 g_+^1(t, \varepsilon) \|H_I^{(\alpha)} U_t^{(\alpha)} \varphi\| dt < +\infty \text{ for every } \varphi \in \tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)},$$

$$\text{where } g_+^1(t, \varepsilon) \equiv \int_{-\infty}^t g_+(t, \varepsilon) dt$$

With these conditions in mind*), we obtain immediately

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] = 1 - i \int_{-\infty}^0 g_+^1(t, \varepsilon) V_t^\dagger H_I^{(\alpha)} U_t^{(\alpha)} dt \text{ on } \tilde{\mathfrak{D}}_\pm^{(\alpha)} \quad (3a.1)$$

Therefore, and with similar considerations for $\Omega_-^{(\alpha)}$, $\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger}$,

$$\Omega_\pm^{(\alpha)} = 1 - i \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{\mp\infty}^0 g_\pm^1(t, \varepsilon) V_t^\dagger H_I^{(\alpha)} U_t^{(\alpha)} dt \text{ on } \tilde{\mathfrak{D}}_\pm^{(\alpha)} \quad (3a.2)$$

$$\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger} = 1 + i \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{\mp\infty}^0 g_\pm^1(t, \varepsilon) U_t^{(\alpha)\dagger} H_I^{(\alpha)} V_t dt \text{ on } \tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)} \quad (3a.3)$$

By applying (3a.3) to a $\psi_\alpha^\pm \in \tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)}$, we get

$$\psi_\alpha^\pm = \varphi_\alpha - i \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{\mp\infty}^0 g_\pm^1(t, \varepsilon) U_t^{(\alpha)\dagger} H_I^{(\alpha)} V_t \psi_\alpha^\pm dt \quad (3a.4)$$

which are the scattering R -integral equations. For $g_\pm(t, \varepsilon) = \varepsilon e^{\pm \varepsilon t}$, they adopt the following form:

$$\psi_\alpha^\pm = \varphi_\alpha^\pm - i \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{\mp\infty}^0 e^{\pm \varepsilon t} U_t^{(\alpha)\dagger} H_I^{(\alpha)} V_t \psi_\alpha^\pm dt \quad (3a.5)$$

In (3a.4) as well as in (3a.5), φ_α^\pm belongs to $\Omega_\pm^{(\alpha)} \tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)}$. In the particular case where $H_I^{(\alpha)}$ be bounded, the conditions a'), b') and c') can be partially removed and (3a.4) are valid for any $\psi_\alpha^\pm \in \mathfrak{R}_\pm^{(\alpha)}$. Indeed we need only assume the existence of domains $\tilde{\mathfrak{D}}_\pm^{(\alpha)}$, $(\tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)})$, everywhere dense in $\mathfrak{D}_\pm^{(\alpha)}$, $(\mathfrak{R}_\pm^{(\alpha)})$, such that $U_t^{(\alpha)} \tilde{\mathfrak{D}}_\pm^{(\alpha)} \subset \mathfrak{D}_H$, $(V_t \tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)} \subset \mathfrak{D}_{H_0^{(\alpha)}})$, to legitimate (3a.2), ((3a.3))

*) These three conditions are satisfied in ¹²⁾ 13).

on $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)}$, $(\mathfrak{R}_{\pm}^{(\alpha)})$. We must note that we can only assert (3a.4) to be the scattering R -integral equation in that case where the initial data φ_{α}^{\pm} belongs to $\mathcal{Q}_{\pm}^{(\alpha)} \tilde{\mathfrak{R}}_{\pm}^{(\alpha)}$, which is everywhere dense in $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)}$; therefore in practical problems, that must be kept well in mind*).

b) C -integral equations

We adopt the same notations as in 2.b). We assume that

$$\int_{-\infty}^0 g_{+}^1(t, \varepsilon) e^{-i \varepsilon t} V_t^{\dagger} dt \equiv N_{+}^1[g_{+}(\cdot, \varepsilon), z] \quad (3b.1)$$

and $H_I^{(\alpha)} R(z, H_0^{(\alpha)})$ exist, and that they are strongly continuous as functions of $z \in C[g_{+}(\cdot, \varepsilon), \sigma_{\alpha}]$ on a subset $\tilde{\mathfrak{D}}_{\pm}^{(\alpha)}(\sigma_{\alpha})$ everywhere dense in $\tilde{\mathfrak{D}}_{\pm}^{(\alpha)} \cap \mathfrak{M}(\sigma_{\alpha})$, for every $\varepsilon \in J_{\varepsilon_0}$. Then, we can proceed with (3a.1) in the same fashion as with (2a.2), to obtain

$$\mathcal{Q}_{+}^{(\alpha)}[g_{+}(\cdot, \varepsilon)] = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_{C[g_{+}(\cdot, \varepsilon), \sigma_{\alpha}]} N_{+}^1[g_{+}(\cdot, \varepsilon), z] H_I^{(\alpha)} R(z, H_0^{(\alpha)}) dz \quad \text{on} \quad \tilde{\mathfrak{D}}_{+}^{(\alpha)}(\sigma_{\alpha}) \quad (3b.2)$$

and similarly for $\mathcal{Q}_{-}^{(\alpha)}[g_{-}(\cdot, \varepsilon)]$, $\mathcal{Q}_{\pm}^{(\alpha)\dagger}[g_{\pm}(\cdot, \varepsilon)]$. Next we can take limits when $\varepsilon \rightarrow +0$ to derive the corresponding expressions for $\mathcal{Q}_{\pm}^{(\alpha)}$, $(\mathcal{Q}_{\pm}^{(\alpha)\dagger})$ on $\tilde{\mathfrak{D}}_{\pm}^{(\alpha)}(\sigma_{\alpha})$, $(\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm}^{(\alpha)}(\sigma))$, and from these, the C -integral equations.

If $g_{+}(t, \varepsilon) = \varepsilon e^{\pm \varepsilon t}$, (3b.1) is automatically satisfied whenever $|Imz| \leq \varepsilon/2$; the C -integral equations are in this case

$$\psi_{\alpha}^{\pm} = \varphi_{\alpha}^{\pm} + \frac{1}{2\pi i} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{C(\varepsilon, \sigma)} R(z \pm i\varepsilon, H_0^{(\alpha)}) H_I^{(\alpha)} R(z, H) dz \psi_{\alpha}^{\pm} \quad (3b.3)$$

for every $\psi_{\alpha}^{\pm} \in \tilde{\mathfrak{R}}_{\pm}^{(\alpha)}(\sigma)$.

c) RS -integral equations

Let us suppose that for every bounded $J \equiv [\lambda_0, \lambda_1]$ and any partition ϱ of J , $H_I^{(\alpha)} U_{t, \varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)}$ exists on some $\tilde{\mathfrak{D}}_{+}^{(\alpha)}$ everywhere dense in $\tilde{\mathfrak{D}}_{+}^{(\alpha)}$, and that

$$\int_{-\infty}^0 g_{+}^1(t, \varepsilon) \|H_I^{(\alpha)} U_{t, \varrho}^{(\alpha)} P_J^{(\alpha)} \varphi\| dt < +\infty \quad \text{for every } \varphi \in \tilde{\mathfrak{D}}_{+}^{(\alpha)} \quad (3c.1)$$

*) It is clear that the requirement of $\tilde{\mathfrak{D}}_{\pm}^{(\alpha)}$, $(\tilde{\mathfrak{R}}_{\pm}^{(\alpha)})$, being everywhere dense in $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)}$, $(\mathfrak{R}_{\pm}^{(\alpha)})$ is not essential to derive (3a.2), ((3a.3)). But we have given it in order to provide some importance to them, since if so, we can approach any element of $\mathfrak{D}_{\pm}^{(\alpha)}$, $(\mathfrak{R}_{\pm}^{(\alpha)})$ as much as needed by means of solution elements of the corresponding R -integral equations.

If in addition $H_I^{(\alpha)} U_{l,0}^{(\alpha)} P_f^{(\alpha)} \xrightarrow{|g| \rightarrow 0} H_I^{(\alpha)} U_l^{(\alpha)} P_f^{(\alpha)}$ on ${}''\tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)}$, uniformly with respect to $t \in [-T, 0]$ (T any finite positive number), we can proceed as in (2.a) to derive from (3a.1)

$$\Omega_+^{(\alpha)}[g_+(\cdot, \varepsilon)] = 1 - i \int_{-\infty}^{+\infty} N_+^1[g_+(\cdot, \varepsilon), \lambda] H_I^{(\alpha)} dE_\lambda^{(\alpha)} \quad \text{on } {}''\tilde{\mathfrak{D}}_+^{(\alpha)} \quad (3c.2)$$

and similar expressions for $\Omega_-^{(\alpha)}[g_-(\cdot, \varepsilon)]$, $\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger}[g_\pm(\cdot, \varepsilon)]$, in each one of them we would take limits when $\varepsilon \rightarrow +0$ to obtain $\Omega_\pm^{(\alpha)}$, $\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger}$.

In the special case where $g_\pm(t, \varepsilon) = \varepsilon e^{\pm \varepsilon t}$, they become

$$\Omega_\pm^{(\alpha)} = 1 + \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\lambda \pm i\varepsilon - H} H_I^{(\alpha)} dE_\lambda^{(\alpha)} \quad \text{on } {}''\tilde{\mathfrak{D}}_\pm^{(\alpha)} \quad (3c.3)$$

$$\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger} = 1 - \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\lambda \pm i\varepsilon - H_0^{(\alpha)}} H_I^{(\alpha)} dE_\lambda \quad \text{on } {}''\tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)} \quad (3c.4)$$

From (3c.4), we get

$$\psi_\alpha^\pm = \varphi_\alpha^\pm + \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\lambda \pm i\varepsilon - H_0^{(\alpha)}} H_I^{(\alpha)} dE_\lambda \psi_\alpha^\pm \quad \text{for every } \psi_\alpha^\pm \in {}''\tilde{\mathfrak{R}}_\pm^{(\alpha)} \quad (3c.5)$$

whose analogy with those of LIPPMANN-SCHWINGER¹⁴⁾ is quite evident. However (3c.5) hold inside the Hilbert space, while these other ones are their formal solutions outside \mathfrak{H} . We shall come back to this point elsewhere.

4. Conclusion

The results obtained in this paper show clearly the complications inherent to the problem which we have been concerned with. One of the most striking facts is the appearance of E_λ , in the RS -integral representations of $\Omega_\pm^{(\alpha)\dagger}$, and the RS -integral equations. This is due to the fact that to approach their direct expressions or solutions we need to know the very spectral structure of the hamiltonian operator H , a matter that is almost entirely unknown. A method to derive it from the $E_\lambda^{(\alpha)}$, would be of great interest for specific applications.

Finally, we want to emphasize that, in spite of the restrictions imposed to justify the derived expressions, it is very likely that it may be possible to fulfill them in the majority of the practical situations, as stressed by the fact that the potentials studied by HACK¹³⁾, although very general, satisfy them.

Acknowledgments

The author would like to express its gratitude to Dr. GARRIDO and Mr. PASCUAL for their interesting and helpful discussions, as well as to the Junta de Energía Nuclear for its financial support.

Note added in proof. After this paper was written, Prof. JAUCH kindly pointed out to me that condition a' is very similar to what he calls 'admissible interaction operator' (J. M. JAUCH and I. I. ZINNES, *Nuovo Cim.* 17, 553 (1959)).

References

- 1) FRIEDRICHS, K. O., *Mathematical aspects of the quantum theory of fields*, Interscience, New York (1953).
 - 2) WAKITA, H., *Prog. Theor. Phys.* 20, 35 (1958).
 - 3) WAKITA, H., *Prog. Theor. Phys.* 21, 299 (1959).
 - 4) JAUCH, J. M., *Helv. Phys. Acta* 31, 127 (1958).
 - 5) JAUCH, J. M., *Helv. Phys. Acta* 31, 661 (1958).
 - 6) ALBERTONI, S., and DUIMIO, F., *Nuovo Cim.* 6, 1193 (1957).
 - 7) RIESZ, F., and SZ-NAGY, B., *Leçons d'analyse fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris 1955.
 - 8) STONE, M. H., *Linear Transformations in Hilbert space and their applications to analysis*, Amer. Math. Soc. Colloquium Pub. Vol. 15, New York 1932.
 - 9) EKSTEIN, H., *Phys. Rev.* 101, 880 (1956).
 - 10) HILLE, E., *Functional analysis and semigroups*, Am. Math. Soc. Colloquium Pub. Vol. 31, New York 1957.
 - 11) GELL-MANN, M., and GOLDBERGER, M., *Phys. Rev.* 91, 398 (1953).
 - 12) COOK, J. M., *Journ. of Math. and Phys.* 36, 81 (1957).
 - 13) HACK, M. N., *Nuovo Cim.* 9, 731 (1958).
 - 14) LIPPMANN, B. A., and SCHWINGER, J., *Phys. Rev.* 79, 469 (1950).
 - 15) DUNFORD, N., and SCHWARTZ, J. T., *Linear operators, part I*, Interscience, New York 1958.
-

Absolut-Messung radioaktiver Quellstärken mit Hilfe einer Neugestaltung der Koinzidenzmethode*)

von K. P. Meyer, P. Schmid und P. Huber

(Physikalisches Institut der Universität Basel)

(15. VI. 1959)

Summary. The coincidence-method, a well known method for measuring absolute radioactive source-strengths (number of decays per second), has been confined in its application to a few special decay schemes. A new development of this method makes it now applicable to wide classes of disintegration schemes and all kinds of radiation.

Using over all counter responses (W) of less than 0,01 the new method constitutes the limiting case ($W \ll 1$) just opposite to the 4π counter ($W \approx 1$). By making the counters roughly equally sensitive for both radiations, which are the partners of the coincidence, counter response and solid angle vanish quite generally from the expressions for the source-strength. Practical methods are given on how to realize equal response for both radiations with scintillation-counters. A difference in response of 10% makes only an error of 0,3% in the value of the absolute source-strength.

Corrections are considered for source extension, angular correlation and finite resolving power of the apparatus. Generally the precision of the absolute values will be at least 1%, in favorable cases 0,2% are possible. Measurements with Na^{24} , Co^{60} , Na^{22} and Au^{198} are given.

1. Einleitung

Die absolute Messung von radioaktiven Quellstärken¹⁾, d. h. der Anzahl Kernumwandlungen, die pro Zeiteinheit in einem vorgegebenen radioaktiven Präparat stattfinden, ist eine fundamentale kernphysikalische Messung, die sich im allgemeinen noch nicht mit grosser Präzision ausführen lässt. Der Grund dafür liegt darin, dass die Ansprechwahrscheinlichkeiten und empfindlichen Raumwinkel der Strahlungsdetektoren in der Regel weder exakt gleich 1 resp. 4π gemacht werden können noch einen anderen genau angebbaren Wert besitzen. Vergleiche von Absolut-Messungen nach verschiedenen Methoden und ausgeführt von verschiedenen Laboratorien zeigen, dass die Abweichungen in der Regel

*) K. P. MEYER, P. SCHMID und P. HÜBER, European Atomic Energy Society, Proceed. of the Symposium on Basic Principles of Radioactivity and Neutron Measurements, Zürich 1957

noch in der Gegend von 1% oder sogar darüber liegen. Als Messmethoden kommen in erster Linie «4 π -Zähler¹⁾», die Koinzidenzmethode^{1) 2)} oder eine Kombination dieser beiden Hilfsmittel^{1) 3)} in Frage. Insbesondere die Koinzidenzmethode gibt die Möglichkeit unerfassbare systematische Fehler zu vermeiden, war aber bisher nur auf relativ wenige, spezielle Zerfallsschemata anwendbar oder dann durch die Notwendigkeit der Verwendung von „4 π -Zählern“ in ihrer Anwendungsmöglichkeit eingeschränkt.

Im folgenden soll eine Neugestaltung der Koinzidenzmethode zur Darstellung gelangen, die erlaubt

- die Koinzidenzmethode auf alle Strahlenarten und auf viel allgemeinere Klassen von Zerfallsschemata, als das bisher möglich war, anzuwenden.
- im allgemeinen eine Genauigkeit der Absolutwerte von mindestens 1%, in günstig liegenden Fällen von etwa 0,2% zu erreichen.

Für die praktische Anwendung unserer Methode ist es eine wesentliche Erleichterung, dass dabei die Registrierwahrscheinlichkeit (R) für Teilchen und Quanten *klein*, normalerweise $< 0,01$ sein soll. Betrachtet man den «4 π -Zähler» als den Grenzfall $R \approx 1$, so geht unser Verfahren gerade vom anderen Grenzfall, nämlich $R \ll 1$, aus.

2. Prinzip der Messmethode

Ausgangspunkt ist die wohlbekannte Koinzidenzmethode²⁾. Sie gestattet für spezielle Zerfallsschemata die Bestimmung der Quellstärke Q , ohne dass Raumwinkel und Ansprechwahrscheinlichkeit der Zähler bekannt sein müssten. Zuerst soll unsere Methode an einem möglichst einfachen Zerfallsschema auseinandergesetzt werden. Dieses möge nur zwei Strahlungen r und s enthalten, die, in Kaskade ausgestrahlt, vom Anfangszustand über ein Zwischenniveau in den Grundzustand führen.

Es seien N_1 und N_2 die von zwei Zählern 1 und 2 registrierten Einzelimpuls-Raten; die Zahl der pro Zeiteinheit registrierten wahren Koinzidenzen sei $N_{1,2}$. Dann wird:

$$N_1 = Q(W_{1r} + W_{1s} - W_{1r}W_{1s}) \quad (1)$$

$$N_2 = Q(W_{2r} + W_{2s} - W_{2r}W_{2s}) \quad (2)$$

$$N_{1,2} = Q(W_{1r}W_{2s} + W_{1s}W_{2r}) \quad (3)$$

Hierbei bedeutet W_{ij} die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Zerfall eines Kernes vom Zähler i mit Hilfe der Strahlung j registriert wird. Alle Effekte, die durch den Raumwinkel der Zähler, die Diskriminierung der Impulsamplituden sowie durch Streuung und Absorption (inklusive Selbstabsorption in der Quelle) bedingt sind, sollen in der Definition von

W_{ij} eingeschlossen sein. Ebenfalls in W_{ij} enthalten sei die Wirkung aller Sekundär- und Ersatz-Strahlungen für j wie innere oder äussere Konversionselektronen, Paarerzeugung, Vernichtungsstrahlung, Compton-Streuquanten oder -Elektronen, Röntgenstrahlung, Auger-Elektronen und Äussere oder Innere Bremsstrahlung. Es wird nun

$$\frac{N_1 N_2}{N_{1,2}} = QB \quad (4)$$

mit

$$B = \frac{(W_{1r} + W_{1s} - W_{1r}W_{1s})(W_{2r} + W_{2s} - W_{2r}W_{2s})}{W_{1r}W_{2s} + W_{1s}W_{2r}} \quad (5)$$

Handelt es sich im speziellen um eine Beta-Gamma-Kaskade mit einem Beta-Spektrum, dessen Maximal-Energie grösser als diejenige der Gamma-Linie ist, so lässt sich die «klassische» Koinzidenzmethode anwenden. Mit einem Beta-Absorber vor dem Zähler 2 macht man $W_{2r} = 0$ (Index r bedeute Beta-, Index s Gamma-Strahlung) und die Impulse des Zählers 1 werden so diskriminiert, dass auch $W_{1s} = 0$ wird*). Damit ergibt sich $B = 1$, und die Quellstärke wird

$$Q = (N_1 N_2) / N_{1,2} \quad (6)$$

Die Elimination der W_{ij} -Werte aus Gl. (5) ist nun wesentlich allgemeiner realisierbar als nur für den eben erwähnten Fall, dass der eine Zähler ausschliesslich für die Strahlung r , der andere nur für die Strahlung s empfindlich ist. Wählt man

$$W_{ij} \ll 1, \quad (7)$$

d. h. vernachlässigt man W_{ij} gegen 1 und setzt ferner

$$W_{1r} = W_{1s} \quad \text{und / oder} \quad W_{2r} = W_{2s}, \quad (8)$$

so wird $B = 2$, unabhängig von allen W_{ij} -Werten. Um Bedingung (7) zu erfüllen, soll im allgemeinen mit $W_{ij} \leq 0,01$ gemessen werden. Die damit gegebene Möglichkeit, mit kleinen Raumwinkeln der Zähler zu arbeiten, ist wesentlich für die praktische Durchführbarkeit der ganzen Methode.

Der volle Wert der Bedingung (8) zeigt sich aber erst an Hand einer Genauigkeitsbetrachtung: Es sei

$$\delta_i = \frac{W_{ir} - W_{is}}{W_{ir}},$$

der relative Unterschied der beiden W -Werte des Zählers i , dann ergibt sich B zu

$$B = 2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\delta_1 \cdot \delta_2}{2 - \delta_1 - \delta_2} \right) = 2(1 + \epsilon). \quad (9)$$

*) Der Zähler 1 muss Elektronen verschiedener Energie durch Impulse verschiedener Amplitude anzeigen.

Tabelle 1 gibt den Betrag von $1 + \varepsilon$ für verschiedene Werte von δ_1 und δ_2 . Den beiden Bedingungen in Gleichung (8) entspricht

$$\delta_1 = 0 \text{ und } \delta_2 = 0. \quad (8')$$

Man sieht somit, dass bei gleichzeitiger angenäherter Erfüllung beider Bedingungen in (8) resp. (8'), $|\delta_1|$ und $|\delta_2|$ je bis zu 0,1 betragen dürfen, ohne dass $|\varepsilon|$ grösser als 0,3% wird.

Tabelle 1

Tabelliert ist $1 + \varepsilon = B/2 = M/Q$, für Werte von δ_i und $\delta_{i'}$ zwischen +1 und -1. Das dick eingerahmte Gebiet zeigt, dass $\varepsilon \leq 0,3\%$ bleibt, solange $|\delta_i|$ und $|\delta_{i'}| \leq 0,1$ sind

$\delta_i \backslash \delta_{i'}$	-1	-0,1	0	+0,1	+1
-1	1,125	1,016	1	0,983	0,750
-0,1	1,016	1,002	1	0,9975	0,955
0	1	1	1	1	1
+0,1	0,983	0,9975	1	1,003	1,056
+1	0,750	0,955	1	1,056	∞

Gelingt es also, die W -Werte für die beiden Strahlungen r und s mindestens bis auf 10% gleich zu machen, und zwar im Zähler 1 und im Zähler 2, so weicht der Ausdruck $N_1 \cdot N_2 / 2 \cdot N_{1,2}$ um weniger als 0,3% von der Quellstärke Q ab.

2.1. Experimentelle Verwirklichung der Bedingung $W_{ir} \approx W_{is}$

Ohne eine erschöpfende Aufzählung geben zu wollen, soll an einigen wichtigen Beispielen gezeigt werden, wie die Bedingung $W_{ir} \approx W_{is}$ mit Szintillationszählern erfüllt werden kann.

2.11. Gamma-Gamma Kaskaden

1. Verfahren:

Man verwendet organische Szintillatoren, in denen der Compton-Effekt im wesentlichen für die Wechselwirkung der Gamma-Quanten verantwortlich ist. Fig. 1 zeigt den differentiellen Compton-Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dT$ für die Erzeugung eines Compton-Elektrons der Energie T am Beispiel zweier Gamma-Strahlungen von 1,5 und 3 MeV. Für nicht zu dicke Szintillatoren (Wahrscheinlichkeit der Gamma-Wechselwirkung $\lesssim 30\%$) ist der totale Compton-Querschnitt (Fläche unter den Kurven in Fig. 1) ungefähr proportional zur Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung des Gamma-Quantes im Szintillator. Fig. 1 zeigt daher unmittelbar, dass für hohe Diskriminierung (T) der Szintillationsimpulse die re-

relative Ansprechwahrscheinlichkeit für das härtere Gamma-Quant (Index r) grösser sein wird wie für das weichere (Index s). Umgekehrt wird bei genügend tiefer Diskriminierung das weichere Quant die höhere Ansprechwahrscheinlichkeit haben, da ja der totale Compton-Querschnitt mit abnehmender Energie der Gamma-Quanten zunimmt. Es wird daher im allgemeinen einen diskriminierenden Pegel T_0 geben, für den die Bedingung $W_{ir} = W_{is}$ resp. $\delta_i = 0$ erfüllt ist. Beide Zähler müssen somit Diskriminatoren für die Impulshöhe besitzen, die passend einzustellen sind.

Um diese Einstellung der Diskriminatoren entsprechend (8) resp. (8') aufzufinden, wird die scheinbare Quellstärke (M)

$$M = \frac{N_1 N_2}{2 N_{1,2}} = Q B/2 = Q(1 + \varepsilon)$$

für verschiedene Einstellungen der Diskriminatoren gemessen. Ergibt sich M als unabhängig von der Einstellung des einen Diskriminators

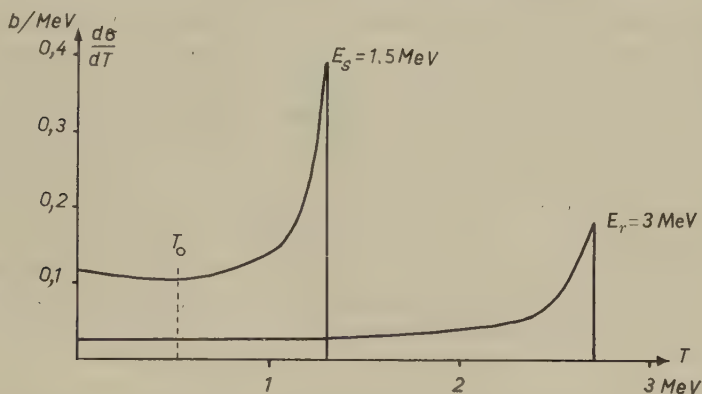


Fig. 1

Differentieller Compton-Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dT$ in barn/MeV für die Erzeugung eines Elektrons der Energie T am Beispiel zweier Gamma-Strahlungen r und s mit den Energien $E_r = 3$ MeV und $E_s = 1,5$ MeV. Diskriminierung oberhalb T_0 gibt für das härtere, unterhalb T_0 für das weichere Quant höhere Ansprechwahrscheinlichkeit im Szintillations-Zähler

(siehe Tabelle 1 und Gl. 9), so ist die richtige Einstellung des andern gefunden. Quantitativ zeigt Tabelle 1, dass $|\delta_i|$ wie gefordert $\leq 0,1$ ist, solange sich die Änderungen von M innerhalb von 5% halten, bei einer Variation des Wertes von δ_i zwischen Null (oder negativen Werten) und $+1$.

Zum praktischen Aufsuchen der richtigen Diskriminator-Einstellungen genügen eine willkürliche Skala am Drehknopf des Diskriminators und die folgenden leicht zu verifizierenden Regeln:

1. Erhöhung des Diskriminator-Pegels am Zähler i macht δ_i grösser.
2. Wenn δ_i positiv (negativ) ist, vergrößert (verkleinert) die Zunahme von δ_i den Wert M .
3. $\delta_i = +1$ entspricht $W_{is} = 0$, d. h. der Diskriminator-Pegel des Zählers i befindet sich bei einer Energie die grösser oder gleich derjenigen der Compton-Spitze des weicheren γ -Quanten ist.
4. Sind δ_i und δ_s gleich $+1$, so werden im allgemeinen noch Einzelimpulse des härteren γ -Quanten, aber keine Koinzidenzen mehr registriert.

2. Verfahren

Man verwendet anorganische Szintillatoren (NaJ, CsJ, d. h. solche, die Elemente hoher Kernladungszahl enthalten) und benützt hauptsächlich den Photoeffekt.

Jeder der beiden Zähler gibt seine Impulse parallel auf zwei Einkanal-Impulsspektrographen, deren Kanäle auf die beiden den Strahlungen r und s entsprechenden Photolinien eingestellt werden. Durch passende Wahl der relativen Kanalbreiten kann W_{ir} und W_{is} gleich gross gemacht werden. Indem man alternierend den « r »- resp. den « s »-Impuls-Spektrographen ausschaltet, lässt sich die richtige Einstellung der Kanalbreiten in erster Näherung leicht aufsuchen. Da natürlich auch im « s »-Kanal häufig ein erheblicher Bruchteil an « r »-Strahlung durchkommen wird (und umgekehrt)*), so muss auch hier, analog wie bei Verfahren 1, die definitive Einstellung mit Hilfe von Tabelle 1 und Messungen der scheinbaren Quellstärke M erfolgen, welche hier für verschiedene Werte der relativen Kanalbreiten bestimmt wird.

3. Verfahren

Hier wird wie im 2. Verfahren mit anorganischen Szintillatoren und den Photolinien gearbeitet. Weiter sei vorausgesetzt, dass die Energie beider Gamma-Strahlungen oberhalb derjenigen der K -Schale des Elementes liegt, das für die Absorption im Szintillator verantwortlich ist. Von den beiden Gamma-Strahlungen r und s besitzt hier die weichere (s) die grössere Ansprechwahrscheinlichkeit. Durch Einbringen von Absorberfolien passender Dicke und Kernladungszahl lässt sich s aber auch stärker abschwächen als r , so dass durch Variation der Foliendicke wieder $W_{ir} = W_{is}$ eingestellt werden kann. Als Indikator für das Erreichen der richtigen Foliendicke dient wiederum die Messung von M , diesmal in Funktion der Schichtdicke des Absorbers.

*) Zufolge des Comptoneffektes, der Linienbreite usw.

2.12. Beta-Gamma Kaskaden

Es werden organische Szintillatoren verwendet, und beide Zähler müssen mit je einem Einkanal-Impulsspektrographen ausgerüstet sein. Verwendet man dünne Szintillatoren, so werden in einem passend eingestellten Kanal im allgemeinen mehr Beta-Teilchen (r) als Gamma-Quanten (s) registriert werden, d. h. $W_{ir} > W_{is}$. Man schwächt nun, durch Einbringen von Absorberfolien kleiner Kernladungszahl, selektiv die Beta-Strahlen und stellt durch Variation der Foliendicke wieder auf $W_{ir} = W_{is}$ ein. Die Grobeinstellung wird geprüft durch Einbringen einer Graphit- oder Al-Platte, welche die Beta-Teilchen völlig absorbiert und die Impulszahl N_i auf rund die Hälfte reduzieren soll. Die genaue Einstellung erfolgt wiederum durch Messung von M , diesmal in Abhängigkeit von der Dicke des Beta-Absorbers.

2.2. Streukoinzidenzen

Die Koinzidenzmethode rechnet mit der Zahl der wahren Koinzidenzen, Gl. (3). Man misst aber im allgemeinen ausser den wahren und den zufälligen auch noch Streukoinzidenzen. Die Messungen liefern daher nur richtige Resultate, wenn keine Streukoinzidenzen auftreten oder wenn ihre Registrierung durch die experimentelle Anordnung unterdrückt

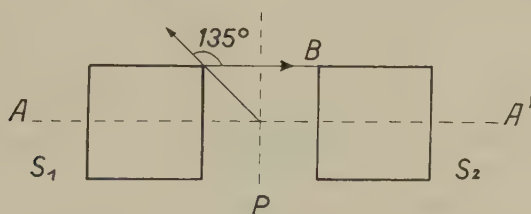


Fig. 2

Beispiel für die Anordnung der Szintillatoren und der radioaktiven Quelle bei Messungen nach Verfahren 1 (Abschnitt 2.11)

S_1, S_2 Szintillatoren zylindrischer Form, Durchmesser = Höhe = Zylinder-Abstand = 28 mm.

P Ebene, in der die radioaktive Quelle liegt. Sie wird normalerweise auf der Symmetrie-Axe der Szintillations-Zylinder zentriert und besteht mit Vorteil aus einer dünnen Scheibe, deren Fläche klein gegenüber der Grundfläche der Zylinder sein soll*).

B Vom Szintillator S_1 in den Szintillator S_2 zurückgestreute Strahlung (Compton-Streuquant). Für eine Punkt-Quelle ist der kleinste mögliche Streuwinkel hier 135° .

$A A'$ Symmetrie-Axe der Anordnung.

*) Im Falle von Na^{22} , siehe Abschnitt 5.2, Tabelle 4, liegt die Quelle nicht auf der Symmetrie-Axe $A A'$, sondern soweit exzentrisch, dass eine Gerade durch die Quelle nie gleichzeitig beide Szintillatoren treffen kann.

wird. Dieser wichtige Punkt muss für jedes Experiment individuell geprüft resp. verwirklicht werden (Beispiele siehe Abschnitt 5.2, Tabelle 4). Dabei ist zu bedenken, dass im Sinne der Definition von W_{ij} (Abschnitt 2), alle Sekundär-Effekte einer Strahlung j mit eingeschlossen sind. Die Koinzidenz eines Positrons mit einem seiner Vernichtungs-Quanten zählt also beispielsweise als Streukoinzidenz.

Tabelle 2

Vergleich der maximalen Energie von Compton-Elektronen (in KeV), die von einem unter 135° gestreuten Sekundär-Quant herrühren (E_c max., sek. 135°), mit derjenigen Energie, welche ein Compton-Elektron besitzt, das vom zugehörigen Primärquant erzeugt wurde (E_c primär, zugehörig), für verschiedene primär eingestrahle Gamma-Energien (E_γ eingestrahlt). Zahlenwerte nach A. T. NELMS NBS Circular 542 (1953)

E_γ eingestrahlt.	5000	2000	1000	500	200	100	50
E_c max., sek. 135°	149	130	107	78	38	17	6
E_c primär, zugehörig	4716	1740	707	313	80	25	7

Auf die wichtigste Quelle für Streukoinzidenzen, nämlich die beim Compton-Effekt im Szintillator gestreuten Gamma-Quanten, sei immerhin in allgemeiner Form kurz eingegangen. Da mit $W_{ij} \ll 1$ gearbeitet wird, sind die Raumwinkel relativ klein, und die vom Zähler i in den Zähler i' zurückgestreute Strahlung hatte z. B. in unseren Experimenten (Fig. 2) einen Streuwinkel von $\geq 135^\circ$. Tabelle 2 zeigt, dass sich die Compton-Elektronen der primären Quanten gut gegen diejenigen der unter 135° rückgestreuten Strahlung diskriminieren lassen, solange die primäre Energie grösser als ca. 200 keV ist. Für wesentlich kleinere primäre Energien wird man auf den Compton-Effekt und organische Szintillatoren überhaupt verzichten und mit der photoelektrischen Wechselwirkung und anorganischen Szintillatoren arbeiten.

2.3. Anwendbarkeit der Messmethode und Zerfallsschema

Bisher wurde, um die Diskussion nicht zu komplizieren, als Zerfallsschema nur eine einzelne Kaskade betrachtet, und die Grösse W_{ij} bezog sich auf eine bestimmte Strahlung j . Die Messmethode ist aber viel allgemeiner verwendbar. Die Kernumwandlung kann an sich über ein beliebiges Zerfallsschema*) zum Grundzustand führen. Bedingung ist nur, dass ein Zwischenzustand existiert, der bei allen Zerfällen durchlaufen wird. In der entsprechend erweiterten Definition von W_{ij} bezeichnet der Index j nun sämtliche Strahlungen, die auf beliebigem Wege zum Zwischenzustand hinführen (Strahlung r), der Index j' alle die vom Zwischenzustand in den Grundzustand führen (Strahlung s).

*) Verzögerte Strahlungen sind nur zugelassen, wenn deren mittlere Lebensdauer klein gegenüber der Auflösungszeit der Koinzidenzstufe ist.

Die zusätzliche Bedingung (Abschnitt 2.2), welche im Falle der einfachen Kaskade die Unterdrückung der Streukoinzidenzen verlangt, bedeutet hier die allgemeinere Forderung, keine Selbst-Koinzidenzen innerhalb der «Strahlungsgruppe» j zu registrieren.

Da eine gute Kenntnis des Zerfallsschemas ohnehin für jede genaue Quellstärken-Messung Vorbedingung ist, lassen sich auch Fälle behandeln, bei denen seltene Nebenzweige der Umwandlung nicht über das gemeinsame Zwischenniveau führen. Die Registrierung der unerwünschten Strahlung muss entweder durch experimentelle Hilfsmittel wie β -Absorber, geeignete Gestaltung der Szintillatoren oder Impulsamplituden-Diskriminierung unterdrückt oder dann rechnerisch berücksichtigt werden. Zum Beispiel lassen sich die relativen Ansprechwahrscheinlichkeiten von γ -Quanten verschiedener Energie für Szintillationszähler genügend genau ermitteln, um bei Einzelimpulszahlen und Koinzidenzen den Einfluss eines seltenen Nebenzweiges auf die Messungen rechnerisch korrigieren zu können (z. B. Au¹⁹⁸, Abschnitt 5.2, Tabelle 5). Selbst wenn die Kernumwandlung sich auf mehreren Wegen vergleichbarer Häufigkeit vollzieht, wird es oft möglich sein die Partial-Quellstärke eines der Zweige zu bestimmen, ohne von den Strahlungen der übrigen

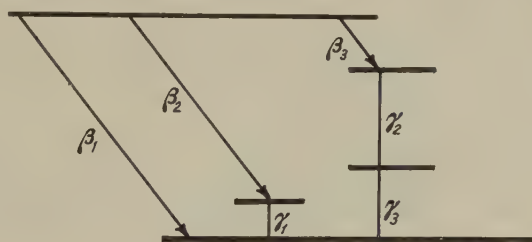


Fig. 3

Beispiel eines Zerfallsschemas, das eine Messung nach Verfahren 2 (Abschnitt 2.11) erlaubt, wenn nur E_{γ_1} kleiner als E_{γ_2} und E_{γ_3} ist.

Zweige gestört zu werden. Im Zerfallsschema von Fig. 3 lässt sich z. B. die Partial-Quellstärke des Zweiges β_3 , γ_2 , γ_3 völlig ungestört mit Hilfe von Gamma-Gamma Koinzidenzen messen, wenn nur die Energie von γ_1 kleiner als diejenige von γ_2 und γ_3 ist (Verfahren 2 im Abschnitt 2.11 und Absorption der Beta-Strahlen in Graphit). Aus der Partial-Quellstärke folgt dann die totale Quellstärke mit der Genauigkeit, mit welcher das Häufigkeitsverhältnis der 3 Zweige bekannt ist.

3. Korrekturen

Es ist nicht die Meinung, hier auf Korrekturen der gemessenen Größen N_1 , N_2 und $N_{1,2}$ einzugehen, die sich für komplizierte Zerfallsschemata ergeben können, falls es nicht gelingt die Registrierung unerwünschter

Strahlungen mit der erforderlichen Schärfe zu unterdrücken. Hier sollen nur Korrekturen behandelt werden, welche mit grundsätzlichen systematischen Fehlern der Methode zusammenhängen.

3.1. Ausdehnung der Quelle

Für punktförmige Quellen gelten Gleichung (4) und (5) streng, für ausgedehnte Quellen dagegen im allgemeinen nur näherungsweise, es sei denn, mindestens einer der beiden Zähler besitze für alle Punkte der Quelle gleiche Werte W_{ij} ^{4) 5)}. Da W_{ij} über das Volumen der Quelle zufolge von Raumwinkel- und Selbstabsorptions-Effekten immer etwas variiert, ist die zulässige Ausdehnung der Quelle durch die geforderte Genauigkeit der Messung begrenzt. PUTMAN⁵⁾ gibt eine Methode an, um die Fehler resp. Korrekturen für ausgedehnte Quellen zu berechnen. Es handelt sich hier aber um einen relativ unwirksamen Effekt, d. h. ziemlich ausgedehnte Quellen dürfen noch als Punkt-Quellen behandelt werden. In einer unserer Messungen (Na^{22} , Abschnitt 5.2) verursachte z. B. eine relative Variation der W -Werte innerhalb der Quelle, die bis zu 25% gegenüber dem Mittelwert ausmachte, nur einen Fehler von $\leq 2\%$ in der Quellstärke.

Ein weiterer Einfluss der Quellen-Ausdehnung tritt auf, wenn die Korrektur für Winkelkorrelation der Strahlungen (Abschnitt 3.2) nur für eine Punkt-Quelle berechnet wird.

Für ausreichend dünne, aber flächenhaft ausgedehnte Quellen, z. B. eine Kreisscheibe, lässt sich ein fraglicher Einfluss der Quellenausdehnung sehr einfach experimentell untersuchen. Die Quelle wird in einer axialsymmetrischen Anordnung (Fig. 2) in ihrer eigenen Ebene verschoben und in zentrierter resp. dezentrierter Lage gemessen.

Sollen vorgegebene ausgedehnte Quellen möglichst genau gemessen werden, so wird die Absolut-Messung an einem besonderen «punktförmigen» Präparat passender Intensität ausgeführt und die vorgegebene zu bestimmende Quelle durch Relativ-Messung angeschlossen (siehe Abschnitt 3.43).

3.2. Winkel-Korrelationen der koinzidierenden Strahlungen

Besteht zwischen den beiden koinzidierenden Strahlungen eine Richtungskorrelation, so hängt die Zahl der gemessenen Koinzidenzen vom Winkel ϑ ab, den die Symmetrie-Axen der beiden Zähler i und i' , von der Quelle aus gesehen, miteinander einschliessen. Messungen der Quellstärke, die bei einem bestimmten Winkel ϑ ausgeführt wurden, müssen daher korrigiert werden.

Ist die Richtungskorrelation der benützten Strahlungen mit ausreichender Genauigkeit*) bekannt, so bietet die Berechnung der Korrektur keine Schwierigkeiten, da die Autoren, die sich mit der Messung der Richtungskorrelation befassten, die entsprechenden Effekte für punktförmige Quellen und ausgedehnte Zähler bereits eingehend behandeln mussten⁶⁻¹²).

Ist die Richtungskorrelation nicht bekannt, oder durch äussere Felder oder Streuung in der Quelle beeinflusst, so muss die scheinbare Quellstärke Q_ϑ bei verschiedenen Winkeln ϑ gemessen werden. Der Mittelwert von Q_ϑ über den ganzen Raumwinkel von 4π entspricht dann der wahren Quellstärke Q . Eine derartige direkte Bestimmung ist unter anderem deswegen sehr viel einfacher als eine eigentliche Messung der unbekannten Richtungskorrelation, weil die Geometrie der Anordnung nicht in die Rechnung eingeht. Auch die «effektive» Richtungskorrelation zwischen zwei Gruppen von Strahlungen, entsprechend der erweiterten Definition von W_{ij} nach Abschnitt 2.3, wird auf diese Weise richtig erfasst.

In allen Fällen, wo zwar die Winkelabhängigkeit, nicht aber der Betrag der Korrelationseffekte bekannt ist, kann die Q -Bestimmung einfach bei dem Winkel ϑ^* zwischen den Zählern ausgeführt werden, für den Q gleich seinem Mittelwert über den ganzen Raumwinkel 4π wird.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es wesentlich ist, stets Q_ϑ und nicht etwa nur die Zahl der Koinzidenzen $N_{1,2}$ für verschiedene Winkel ϑ zu messen. Nur dann fallen die durch Veränderungen der Geometrie bedingten Effekte wie Veränderung der Absorption, der Streuung und des Raumwinkels weg, und übrig bleibt ausschliesslich die durch die Richtungskorrelation bedingte Anisotropie**).

3.3. Die Näherung $W \ll 1$

Die experimentelle Erfüllung der Bedingung $W_{is} = W_{ir}$ wurde bei allen Verfahren des Abschnittes 2.1 nach folgendem Kriterium beurteilt: Man variierte die Diskriminator-Einstellungen, Kanal-Breiten oder Absorberdicken, bis δ_1 und δ_2 die Werte $\delta_1 = \delta_1^*$ und $\delta_2 = \delta_2^*$ annahmen, für die gelten soll:

$$\frac{\partial B(\delta_1^*, \delta_2)}{\partial \delta_2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial B(\delta_1, \delta_2^*)}{\partial \delta_1} = 0 \quad (10)$$

Aber nur wenn W_{ij} gegen 1 vernachlässigt wird, folgt aus den Gleichun-

*) Co^{60} z. B., mit einer Anisotropie von $A = 0,167^{11})$ gab in unserer Anordnung einen Korrekturfaktor von 1,061 für die Quellstärke. Ein Fehler von 8% in A_2 , dem Koeffizienten des Legendreschen Polynoms 2. Ordnung im Ausdruck für die Korrelations-Funktion¹²⁾, macht nur 0,5% in der Quellstärke aus.

**) Aus dem eben Gesagten folgt übrigens, dass die Messung von Q_ϑ auch besonders genaue Bestimmungen von Richtungskorrelationen ermöglichen wird.

gen (10) $\delta_1^* = \delta_2^* = 0$ und dann weiter aus (9) $B = 2$. Wird erst W^2 gegen 1 vernachlässigt, so ergibt sich für B an Stelle von (9)

$$B' = 2 \left(1 + \frac{1}{2} \left[\frac{\delta_1 \cdot \delta_2}{2 - \delta_1 - \delta_2} - \mu \right] \right) \quad (9')$$

mit $\mu = \frac{W_{1s}(2 - \delta_2) + W_{2s}(2 - \delta_1)}{2 - \delta_1 - \delta_2}$

Löst man nun (10) nach δ_1^* und δ_2^* auf, wobei jetzt für B an Stelle der ersten Näherung (9) die zweite Näherung (9') eingesetzt wird, so erhält man

$$\begin{aligned} -W_{1r} &\leq \delta_2^* \leq W_{1s} \\ -W_{2r} &\leq \delta_1^* \leq W_{2s} \end{aligned} \quad (11)$$

Die Werte von δ_i^* variieren innerhalb der angegebenen Grenzen, je nachdem wie die Änderung von δ_i

$$d\delta_i = d \left(\frac{W_{ir} - W_{is}}{W_{ir}} \right)$$

zustande kommt. Je nach dem experimentellen Verfahren, mit dessen Hilfe δ_i variiert wird, ändert man nur W_{is} oder nur W_{ir} oder beide W -Werte gleichzeitig. Dementsprechend wird auch die Differentiation in (10) verschiedene Resultate liefern: für $W_{ir} = \text{const.}$ gilt die untere, für $W_{is} = \text{const.}$ die obere Grenze. Variieren W_{ir} und W_{is} , z. B. im Abschnitt 2.11 beim ersten Verfahren, so liegt δ_i^* irgendwo zwischen den beiden Grenzwerten. Berechnet man nun $B(\delta_1^*, \delta_2^*)$ gemäss Gl. (9') in 2. Näherung, so zeigt sich, dass die δ_i^* -Werte nur in Terme höherer Näherungen eingehen, solange sie innerhalb der Grenzen von Gl. (11) liegen. B' ergibt sich damit allgemein in 2. Näherung zu

$$B'(\delta_1^*, \delta_2^*) = 2 \left(1 - \frac{W_{1s} + W_{2s}}{2} \right). \quad (12)$$

Dementsprechend wird die Quellstärke in 2. Näherung

$$Q' = \frac{N_1 N_2}{B' N_{1,2}} = \frac{N_1 N_2}{2 N_{1,2}} \left(1 + \frac{W_{1s} + W_{2s}}{2} \right) = Q \left(1 + \frac{W_1 + W_2}{2} \right). \quad (13)$$

Der Korrektions-Term der 2. Näherung macht maximal nur +1% aus, solange $W_{ij} \leq 0,01$ bleibt. Es ist zulässig in (13) statt W_{is} den Mittelwert

$$W_i = \frac{W_{is} + W_{ir}}{2} \quad (14)$$

zu benützen, weil W_{ir} und W_{is} maximal um 10% differieren. Die entsprechende Änderung des Korrektur-Termes um maximal 5% macht auf Q' nur noch 0,05% aus.

Die Werte \bar{W}_i lassen sich aus den gemessenen Werten N_1 , N_2 und $N_{1,2}$ berechnen. Vernachlässigt man \bar{W}_{ij} sowie $(\delta_i \cdot \delta_j)$ gegen 1, d. h. Berechnung des Korrekturgliedes in 1. Näherung, so wird

$$\frac{N_{1,2}}{N_1} = W_{2r} \left(1 - \frac{\delta_2}{2}\right) = \frac{W_{2r} + W_{2s}}{2} = W_2,$$

$$\frac{N_{1,2}}{N_2} = W_{1r} \left(1 - \frac{\delta_1}{2}\right) = \frac{W_{1r} + W_{1s}}{2} = W_1,$$

und Q' ergibt sich damit schliesslich zu

$$Q' = \frac{N_1 N_2}{2 N_{1,2}} \left(1 + \frac{1}{2} \left[\frac{N_{1,2}}{N_1} + \frac{N_{1,2}}{N_2} \right] \right). \quad (15)$$

3.4. Korrekturen in Folge des endlichen Auslösungsvermögens der Apparatur

Die Apparatur zur Zählung der Einzelimpulse (N_1 , N_2) und der Koinzidenzen ($N_{1,2}$) besteht zweckmässigerweise aus einer sogenannten «fast-slow» Koinzidenzanordnung (Abschnitt 5.1, Fig. 4), bei der man die Impulse der beiden Szintillationszähler gleichzeitig zwei Impulsspektrographen und den beiden Eingängen einer hochauflösenden zweifach-Koinzidenzstufe zuführt. Registriert werden die Ausgangsimpulse der beiden Impulsspektrographen in ausgewählten Amplitudenintervallen (N_1 und N_2) sowie die «langsamen» dreifach-Koinzidenzen zwischen diesen Ausgangsimpulsen und denen der hochauflösenden Koinzidenzstufe ($N_{1,2}$).

Das endliche Auflösungsvermögen verschiedener Teile der elektronischen Anordnung wird nun auf unübersichtliche Weise die genauen Werte von N_1 , N_2 und $N_{1,2}$ etwas verfälschen. Mit dem Ausdruck «endliches Auflösungsvermögen» seien sämtliche Effekte zusammengefasst, die zur Folge haben, dass ein Impuls deswegen anders als «normal verarbeitet» wird, weil sich die elektronische Anordnung noch an vorausgehende Impulse «erinnert» (z. B. Deadtime, Überlagerungen, «piling-up», zufällige Koinzidenzen, Verschiebung von Diskriminator-Pegeln u. a.). Hier Korrekturen auf Grund detaillierter Modellvorstellungen der elektronischen Anordnung anbringen zu wollen, wird nur für allereinfachste Anordnungen zu zuverlässigen Resultaten führen. Wir haben daher andere Methoden verwendet:

3.41. Eine vollständig Modell-unabhängige Methode

An Stelle der Impuls-Raten N_1 , N_2 und $N_{1,2}$ wird direkt die Quellstärke Q korrigiert. Für unendlich schwache Quellen gehen alle betrachteten Korrekturen gegen Null. Für nicht zu starke Quellen lässt sich

daher die wahre Quellstärke Q als eine Potenzreihe der scheinbaren gemessenen Quellstärke q darstellen.

$$Q = q(1 + a_1 q + a_2 q^2 + \dots), \quad (16)$$

wobei $q = n_1 \cdot n_2 / B \cdot n_{1,2}$ sich nach (4) aus den gemessenen Impulsraten n_1 , n_2 und $n_{1,2}$ ergibt. (Es ist zweckmässig, aber prinzipiell nicht notwendig, die nach Abschnitt 5.1 bestimmten zufälligen Koinzidenzen auf der hochauflösenden Stufe von vornherein von $n_{1,2}$ abziehen.) Die konstanten Koeffizienten a_i werden experimentell bestimmt, indem man die scheinbare Quellstärke q_I , q_{II} , q_{III} , ... bei verschiedenen Werten der wahren Quellstärke Q_I , Q_{II} , Q_{III} , ... misst. Diese «verschiedenen Werte» von Q werden experimentell realisiert, indem man ein und dieselbe radioaktive Quelle mehrmals im Laufe ihres Zerfalles bestimmt.

$$Q_I = Q; \quad Q_{II} = Q \cdot e^{-\lambda t_{II}}; \quad Q_{III} = Q \cdot e^{-\lambda t_{III}}; \quad \dots$$

Natürlich muss die Zerfallskonstante λ genügend genau bekannt sein. Ist die Halbwertszeit zu lang um innert nützlicher Frist bei ausreichend verschiedenen Werten von Q messen zu können, so benützt man mehrere in bezug auf Form und Beschaffenheit identische Präparate, die verschieden stark aktiviert werden.

$$Q_I = Q; \quad Q_{II} = Q \cdot c_{II}; \quad Q_{III} = Q \cdot c_{III}; \quad \dots$$

Die relativen Aktivitäten c_i müssen natürlich in besonderen Messungen bestimmt werden*).

Normalerweise werden die Korrekturen für endliches Auflösungsvermögen so klein gehalten, dass man sich für Gleichung (16) mit der ersten Näherung begnügen kann, d. h.

$$Q = q(1 + a_1 q). \quad (17)$$

Die Korrekturen für endliches Auflösungsvermögen sind durch die Grösse der Impulsraten und nicht durch den Wert der Quellstärke bestimmt. Die Koeffizienten a_i bleiben daher für verschieden starke Quellen Q nur dann konstant, wenn Impulsraten und Quellstärken relativ zueinander streng korreliert sind. Die verschieden intensiven Quellen Q_I , Q_{II} , Q_{III} , ... müssen somit in bezug auf Selbstabsorption und Gestalt völlig identisch sein und auch relativ zum Zähler in identische Lagen gebracht werden.

*) Für Relativmessungen mit einem einzelnen Zähler lassen sich die Korrekturen für endliches Auflösungsvermögen ohne weiteres mit den üblichen Methoden bestimmen.

3.42. Eine Methode auf Grund der Einzelimpuls-Raten

Für die zahlreichen Fälle, in denen es nicht möglich oder unbequem ist, unveränderte Geometrie und Selbstabsorption aufrechtzuerhalten, dient eine andere Methode, die sich direkt auf die ausschlaggebenden Einzelimpuls-Raten stützt. Auch hier wird nicht mit detaillierten Modellvorstellungen der Apparatur gearbeitet, dagegen muss das Blockschema der Anordnung (Fig. 4) in die Betrachtung einbezogen werden. Es seien wiederum $n_1, n_2, n_{1,2}$ die gemessenen und $N_1, N_2, N_{1,2}$ die wahren Impulsraten. Dann gilt analog zu (17) in erster Näherung für N_1 und N_2

$$N_1 = n_1(1 + t_1 n_1) \quad (18)$$

$$N_2 = n_2(1 + t_2 n_2), \quad (19)$$

wobei die Zeiten t_1 und t_2 Konstanten darstellen. Entsprechend ergibt sich die korrigierte Anzahl der dreifach-Koinzidenzen zu

$$N_{1,2} = n_{1,2}(1 + t_1^* n_1)(1 + t_2^* n_2) - (b_1 n_{1,2} \cdot n_1 \cdot 2\tau_1) - (b_2 n_{1,2} \cdot n_2 \cdot 2\tau_2). \quad (20)$$

$n_{1,2}$ bedeutet hier die gemessene Anzahl der dreifach-Koinzidenzen nach Abzug der zufälligen Koinzidenzen auf der hochauflösenden zweifach-Koinzidenzstufe (siehe Abschnitt 5.1). Der erste Term in (20) gibt somit die Anzahl der dreifach-Koinzidenzen wieder, wie sie sich auf Grund der nach (18) und (19) korrigierten Einzelimpulsraten ergibt. An Stelle von t_1 und t_2 ist t_1^* und t_2^* geschrieben worden, weil diese Zeitkonstanten für die Registrierung von Einzelimpulsen und Koinzidenzen nicht notwendigerweise denselben Wert besitzen müssen. Im zweiten und dritten Term werden nun noch die zufälligen Koinzidenzen auf der dreifach-Koinzidenzstufe abgezogen. Hier bedeutet $b_1 n_{1,2}$ resp. $b_2 n_{1,2}$ die wahren zweifach-Koinzidenzen auf der dreifach-Koinzidenzstufe, denen der 3. Partner aus dem Impulsspektrographen 1 resp. 2 fehlt. b_1 und b_2 sind Konstanten, deren Wert von der Einstellung der Amplitudenintervalle abhängt, die durch die Impulsspektrographen ausgewählt werden. τ_1 resp. τ_2 sind die Auflösungszeiten der dreifach-Koinzidenzstufe für zweifach-Koinzidenzen zwischen den Einzelimpulsen n_1 resp. n_2 einerseits und den wahren zweifach-Koinzidenzen $b_1 n_{1,2}$ resp. $b_2 n_{1,2}$ andererseits*).

Berechnet man nun die wahre Quellstärke Q nach (4) und setzt für N_1, N_2 und $N_{1,2}$ die Werte nach (18), (19) und (20) ein, so ergibt sich

$$Q = \frac{N_1 N_2}{N_{1,2} \cdot B} = \frac{n_1 n_2}{n_{1,2} \cdot B} \cdot \frac{(1 + t_1 n_1) \cdot (1 + t_2 n_2)}{(1 + t_1^* n_1) \cdot (1 + t_2^* n_2) - b_1 \cdot n_1 \cdot 2\tau_1 - b_2 \cdot n_2 \cdot 2\tau_2}. \quad (21)$$

*) Damit sind die zufälligen Koinzidenzen berücksichtigt, deren Partner aus Kanal E_1 oder E_2 (Fig. 4) zufälliger Art ist. Vernachlässigt werden die Fälle mit zufälligem Partner aus E_1 und E_2 . Koinzidenzen mit wahren Partnern aus E_1 und E_2 und zufälligem Partner aus Kanal R gibt es nicht (Abschnitt 5.1).

Berücksichtigt man die Korrektur-Terme $t_i n_i$, $t_i^* n_i$ und $b_i n_i$ $2 \tau_i$, die alle klein gegen 1 sind, konsequent nur in 1. Ordnung und ordnet ferner die Experimente so an, dass $n_1 \approx n_2$ wird*), so lassen sich alle Konstanten in eine einzige (T) zusammenfassen.

$$Q = \frac{n_1 \cdot n_2}{n_{1,2} \cdot B} (1 + n T) = q (1 + n T) \quad (22)$$

$$\text{mit } n = \frac{n_1 + n_2}{2} \quad (23)$$

An und für sich könnte die Konstante T einfach in der Weise bestimmt werden, dass man ein und dieselbe Quelle Q in verschiedenen Distanzen von den Zählern misst. Um ausreichende statistische Genauigkeiten zu erzielen, ist es besser, zwei oder mehr Quellen verschiedener aber relativ zu einander bekannter Intensität zu verwenden (Q_I , Q_{II} , Q_{III} ...). Im Gegensatz zu dem Verfahren nach 3.41 ist es hierbei nicht erforderlich, für die verschiedenen Quellen gleiche Form und Beschaffenheit sowie unveränderte Zähl-Geometrie einzuhalten.

3.43. Benützung von Hilfspräparaten

Um mit einer vorgegebenen Apparatur die Korrektur für endliches Auflösungsvermögen klein zu halten, wird man die eigentlichen Absolutmessungen an einer möglichst schwachen Quelle Q_0 ausführen, die natürlich noch innert nützlicher Frist die erforderliche Zähl-Statistik liefern muss**). Im Gegensatz hierzu benötigt man zur genauen Bestimmung der Konstanten a_i resp. T möglichst starke Quellen Q_I , Q_{II} , Q_{III} ..., die sich ungefähr je um den Faktor 2 unterscheiden sollen. Bei Verwendung von (17) resp. (22) zur Bestimmung von a_1 resp. T , ist die Intensität dieser Quellen nach oben durch die Näherungen 1. Ordnung in den beiden Gleichungen begrenzt.

An Stelle der mindestens erforderlichen 3 Hilfs-Quellen Q_0 , Q_I und Q_{II} wird man öfters auch mit einer grösseren Anzahl verschiedener Quellstärken arbeiten (überschüssige Messungen) und die Messresultate nach den Methoden der Ausgleichsrechnung auswerten. Dieses Vorgehen ist z. B. dann zweckmässig, wenn an Stelle von Q_0 , Q_I und Q_{II} der natürliche Zerfall einer radioaktiven Quelle (Abschnitt 3.41) benützt wird, um Messungen bei verschiedenen Intensitäten ausführen zu können.

Schliesslich muss die effektiv zu bestimmende Quelle Q_x noch durch eine Relativ-Messung an Q_0 angeschlossen werden.

*) Dann ist auch $W_1 \approx W_2 \approx W$.

**) Ferner ist Q_0 in der nach Abschnitt 3.1 erforderlichen Näherung punktförmig zu gestalten.

4. Genauigkeit der Methode

Die erzielbare Genauigkeit ist besser, als es den Fehlern der in Abschnitt 5.2 wiedergegebenen Messungen entsprechen würde. Diese wurden vor einigen Jahren in Zusammenhang mit anderen Arbeiten¹³⁾¹⁴⁾ ausgeführt. Die Messgenauigkeiten für diese Quellen waren daher den Bedürfnissen der entsprechenden Arbeiten angepasst und lagen zwischen 1 und 2%. Ohne besondere Schwierigkeiten könnte der Fehler der Absolutwerte auf 0,5% gesenkt werden. Dazu ist es nur notwendig wirklich Hilfspräparate im Sinne von Abschnitt 3.43 zu verwenden und Q_0 ausreichend punktförmig zu gestalten. Bei den Messungen des Abschnittes 5.2 hatte man sich mit zur Verfügung stehenden Präparaten begnügt, die diese Bedingungen nur unvollständig erfüllten. Weiterhin waren die Korrekturen nach Abschnitt 3.4 unnötig gross, denn die dreifach-Koinzidenzstufe hatte eine Auflösungszeit von $10\mu\text{s}$ (statt zweckmässigerweise $1\mu\text{s}$), und auch die «Deadtime» der Impulsspektrographen war zu lang.

Um die postulierten Fehlergrenzen unserer Absolutwerte so weit wie möglich zu prüfen, beabsichtigen wir Vergleichsmessungen an Präparaten auszuführen, die auch von anderen Laboratorien bestimmt wurden. Bisher liegt nur ein internationaler Vergleich¹⁵⁾ der von PLANTA und HUBER bestimmten Basler Neutronenquelle¹⁴⁾ vor, deren Wert auf einem von uns auf 1% gemessenen Au^{198} -Präparat basiert. Der Messwert dieser Neutronenquelle wurde mit einem Fehler von $\pm 2,8\%$ angegeben und weicht um 2% vom Mittelwert des internationalen Vergleiches ab¹⁵⁾. Weiterhin liegt ein direkter Vergleich der Quellstärken eines Co^{60} - und eines Na^{22} -Präparates*) vor, die wir beide absolut, aber unter wesentlich verschiedenen Bedingungen (siehe Tabellen 3 und 4) gemessen hatten. Die Relativmessung ergab Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit von 2%.

5. Bisher ausgeführte Messungen

5.1. Apparatur

Die bis anhin verwendete Apparatur wurde ursprünglich zur Bestimmung von kurzen Lebensdauern angeregter Kerne gebaut und ist bereits anderweitig¹⁷⁾ im einzelnen beschrieben. Es handelt sich um eine sogenannte «fast-slow» Koinzidenzanordnung (Fig. 4). Jede Art von Einzelimpulsen und jede Kombination von Koinzidenzen kann registriert

*) Relativ-Messung auf Grund der 1,277 MeV γ -Linie des Na^{22} und der beiden γ -Linien des Co^{60} (mittlere Energie 1,253 MeV). Entsprechend der Energiedifferenz von nur 0,024 MeV wurden kleine berechnete¹⁸⁾ Korrekturen in der relativen Ansprechwahrscheinlichkeit berücksichtigt. Als Szintillator diente NaI. Weiterhin wurde noch die verschiedene Selbstabsorption der beiden Präparate berücksichtigt.

werden. Die Auflösungszeit der raschen zweifach-Koinzidenzstufe (K_R) ist im Gebiet zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ s einstellbar (Delay-line-clipping zur variablen Einstellung der Impulsdauer). Mit besonderer Sorgfalt wurde darauf geachtet, dass in K_R und im anschließenden Kanal R im Vergleich zu den beiden anderen Kanälen E_1 und E_2 (Impulsspektrographen) keine Impulse verloren gehen. Um sich hierbei auch gegen die

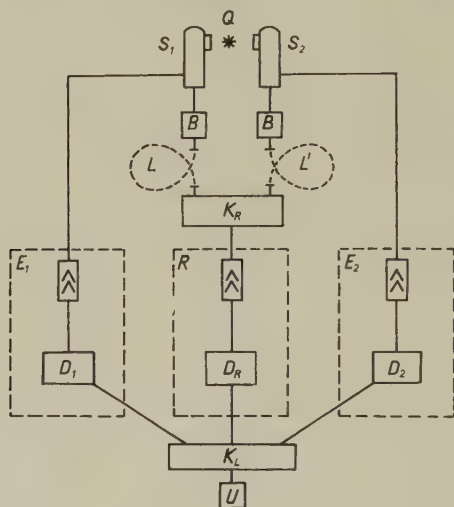


Fig. 4
Apparatur

- Q Radioaktive Quelle.
 S_1, S_2 Szintillationszähler.
 B Stufen zur Begrenzung der Impulshöhen, Anstiegsdauer $\lesssim 10^{-9}$ s.
 L, L' Variable Laufzeiten (Koaxialkabel).
 K_R Rasche zweifach-Koinzidenzstufe.
 Auflösungszeit resp. Impulsdauer einstellbar zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ s.
 R Kanal für die raschen Koinzidenzen.
 D_R Diskriminator, integral.
 E_1, E_2 Kanäle zur Messung der Teilchen-Energie (Integrationszeit 10^{-7} s).
 D_1, D_2 Diskriminatoren, differentiell oder integral (Impulsspektrographen).
 K_L Langsame dreifach-Koinzidenzstufe, Auflösungszeit $10 \mu\text{s}$, umschaltbar zur Registrierung aller auftretender Arten von Einzelimpulsen, zweifach- und dreifach-Koinzidenzen.
 U Untersetzer zur Registrierung der Impulse.

Auswirkung statistischer Streuungen der Anstiegszeiten der Szintillationsimpulse zu sichern, wurden alle Messungen mit zwei verschiedenen Impulsdauern ($1,4 \cdot 10^{-8}$ und $2,0 \cdot 10^{-8}$ s) ausgeführt, die jeweils identische Resultate liefern mussten. Mit Hilfe der variablen Laufzeiten L und L' werden die zufälligen Koinzidenzen in K_R bestimmt.

Tabelle 3 Angaben über die Durchführung der Messungen

Aktivität	Zur Koinzidenz benützte Strahlungen und deren Teilchenenergie in MeV		Diskriminator-Pegel Elektronenenergie in MeV		Wahrscheinlichkeit der Registrierung einer Kernumwandlung $W \approx W_1 \approx W_2$	Berücksichtigung des Auflösungsvermögens nach Abschnitt Nr.	Vermeidung von β^+ oder β^- Impulsen
	Partner γ	Partner s	Zähler 1	Zähler 2			
Na ²⁴	γ 2,754	γ 1,368	ca. 0,550		0,008	3,41 mit natürlichem Zerfall	mit Graphit absorbiert
Co ⁶⁰	γ 1,333	γ 1,173	ca. 0,400 (nicht kritisch)		0,008	3,42 mit 2 Quellen	Diskriminierung; geprüft mit Graphit-Absorber
Na ²²	γ 1,28	Vernichtungs-Strahlung 0,511	ca. 0,250		0,005	3,42 mit 2 Quellen	Aktivität von Mg oder Al umschlossen, worin alle β^+ gestoppt
Au ¹⁹⁸	β^- 0,959	γ 0,412	ca. 0,480	ca. 0,210	0,004	3,41 mit natürlichem Zerfall	Graphit-Absorber vor dem γ -Zähler

Tabelle 4 Unterdrückung der Streu- resp. Selbst-Koinzidenzen

Aktivität	Compton-Streukoinzidenzen	Koinzidenzen zweier Vernichtungs-Quanten *)	
		von Positronen des Präparates	aus Paarerzeugung durch γ -Strahlung des Präparates
Na ²⁴	durch die Diskriminierung nach Abschnitt 2.2	—	durch die Diskriminierung; geprüft mit Positronen-Strahler
Co ⁶⁰	durch die Diskriminierung nach Abschnitt 2.2	—	selten (ferner Diskriminierung)
Na ²²	Pb-Absorber zwischen den beiden Szintillatoren	Quelle exzentrisch (siehe Fig. 2)	selten (ferner Pb-Absorber)
Au ¹⁹⁸	durch die Diskriminierung	—	—

*) Findet die Paarerzeugung in einem der beiden Szintillatoren statt, und / oder wird die Vernichtungsstrahlung dort erzeugt, so kann der Impuls herrührend von der kinetischen Energie des Elektronenpaares, resp. des Positrons, eines der beiden Vernichtungs-Quanten als Koinzidenz-Partner ersetzen.

***)) Nicht durch Ausdehnung der Quelle, sondern durch seltenen Nebenzweig des Zerfalles bedingte Korrektur.

Sind die Energien der beiden Partner einer $\gamma\gamma$ -Koinzidenz gleich gross, so ist a priori $W_r \equiv W_s$. Dieser Spezialfall, für den unsere Messmethode trivial ist, liegt näherungsweise bei Co^{60} vor^{2c)},^{2e)}.

Auf die Messungen an Na^{22} (Zerfallsschema siehe Fig. 5) sei zur Illustration der Überlegungen von Abschnitt 2.3 noch besonders hingewiesen.

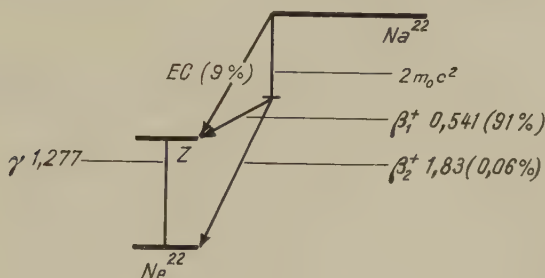


Fig. 5

Zerfallsschema von $\text{Na}^{22\ 19)}$. (Energien in MeV)

Z Zwischenzustand (im Sinne von Abschnitt 2.3).

EC Elektronen-Einfang.

Es stört keineswegs, dass neben dem Positronen-Zerfall mit 9% Häufigkeit auch Elektronen-Einfang auftritt und zudem pro Positron zwei Vernichtungsquanten entstehen. Es müssen lediglich die Selbst-Koinzidenzen innerhalb der «Strahlungsgruppe», die zum Zwischenzustand Z führt, unterdrückt werden (Tabelle 3 und 4).

Literaturverzeichnis

- 1a) G. G. MANOV, Annual Review of Nuclear Science 4, 51 (1954) Stanford, Calif.
- 1b) J. L. PUTMAN, Measurement of Disintegration Rate; in «Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy», edited by K. Siegbahn, Amsterdam 1955.
- 1c) W. B. MANN and H. H. SELIGER, Preparation, Maintenance and Application of Standards of Radioactivity, Nat. Bur. Stand. (US), Circ. 594 (1958).
- 1d) Conf. on Measurements and Standards of Radioactivity, Easton, Md., 1957, Public. No. 573, Nat. Acad. of Sc.-Nat. Res. Council, Washington, D. C., 1958.
- 1e) Proc. Sec. UN. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 21, Session D-15.
- 2a) J. V. DUNWORTH, Rev. Sci. Instr. 11, 167 (1940).
- 2b) J. BARNOTHY and M. FORRO, Rev. Sci. Instr. 22, 415 (1951).
- 2c) R. W. HAYWARD, D. D. HOPPES, and W. B. MANN, J. Res. Nat. Bur. Stand 54, 47 (1955).
- 2d) R. A. ALLEN, Internat. J. appl. Radiation and Isotopes 7, 289 (1956/1957).
- 2e) R. W. HAYWARD in 1d), p. 76.
- 2f) B. OWEN and R. A. LLOYD, Nature 181, 396 (1958).
- 3a) D. B. SMITH, Absolute Radioactivity Measurements with 4π Geiger-Müller Counters, AERE-I/R-1527, Harwell (1954).
- 3b) P. J. CAMPION, in 1d), p. 24.

- ^{3c)} J. STEIN and F. J. HAASBROEK, Proc. Sec. UN. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 27, 95, Geneva 1958.
 - ^{3d)} P. J. CAMPION, Internat. J. appl. Radiation and Isotopes 4, 232 (1959).
 - ⁴⁾ J. L. PUTMAN, Brit. Journ. Radiol. 23, 46 (1950).
 - ⁵⁾ J. L. PUTMAN, AERE, I/M 26, Harwell (1953/1957).
 - ⁶⁾ S. FRANKEL, Phys. Rev. 83, 673 (1951).
 - ⁷⁾ S. P. LOYD, Phys. Rev. 83, 716 (1951).
 - ⁸⁾ E. L. CHURCH and J. J. KRAUSHAAR, Phys. Rev. 88, 419 (1952).
 - ⁹⁾ M. E. ROSE, Phys. Rev. 97, 610 (1953).
 - ¹⁰⁾ E. D. KLEMA and F. K. MCGOWAN, Phys. Rev. 97, 616 (1953).
 - ¹¹⁾ J. S. LAWSON, JR. and H. FRAUENFELDER, Phys. Rev. 97, 649 (1953).
 - ¹²⁾ H. FRAUENFELDER, Angular Correlation; in «Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy», edited by K. Siegbahn, Amsterdam 1955.
 - ¹³⁾ P. SCHMID und P. HUBER, Helv. Phys. Acta 28, 369 (1955).
 - ¹⁴⁾ C. VON PLANTA und P. HUBER, Helv. Phys. Acta 29, 375 (1956).
 - ¹⁵⁾ R. S. CASEWELL, E. R. MOSBURG, JR. and J. CHIN, Proc. Second UN. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol. 27, 92, Geneva 1958.
 - ¹⁶⁾ D. MAEDER, R. MÜLLER und V. WINTERSTEIGER, Helv. Phys. Acta 27, 3 (1954).
 - ¹⁷⁾ A. MAIER und K. P. MEYER, Helv. Phys. Acta 30, 611 (1957).
 - ¹⁸⁾ G. CHARPAK et F. SUZOR, J. Phys. Radium 77, 633 (1950).
 - ¹⁹⁾ P. M. ENDT and C. M. BRAAMS, Rev. Mod. Physics 29, 684 (1957).
-

Prof. Paul Scherrer zum 70. Geburtstag

Am 3. Februar 1960 feiert Paul Scherrer, und mit ihm die Schweizer Physiker, den 70. Geburtstag.

Seit über 30 Jahren wirkt Paul Scherrer als Professor an der ETH. in Zürich, und seine Tätigkeit als Forscher und Lehrer hat das physikalische Leben in der Schweiz entscheidend beeinflusst.

Anlässlich seines 60. Geburtstages sind seine wissenschaftlichen Verdienste in dieser Zeitschrift von berufener Seite gewürdigt worden, und in dem damals ihm gewidmeten umfangreichen Heft der Helvetica Physica Acta kommt die Vielseitigkeit seiner Interessen, die grosse Zahl seiner Schüler und Freunde eindrucksvoll zur Geltung.

Heute ergreifen wir die erneute Gelegenheit und möchten ihm vor allem für seine grossen Verdienste um unsere schweizerische physikalische Zeitschrift danken. Er war wohl der tatkräftigste ihrer Gründer, er war ihr erster Redaktor, und er hat später das Präsidium ihrer Redaktionskommission übernommen. In mancher Schwierigkeit hat sein Urteil und seine Autorität, die er stets klug und verbindlich auszuüben wusste, zu einer befriedigenden und friedlichen Lösung verholfen.

Für all dies werden ihm die Herausgeber der Helvetica Physica Acta, und mit ihnen alle Schweizer Physiker, stets dankbar verbunden bleiben

A. Fierz

Compte rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique

dans le cadre de la 139^e assemblée annuelle
de la Société Helvétique des Sciences Naturelles
Lausanne, le 12 septembre 1959

Président: Prof. D^r H. STAUB (Zurich)

Secrétaire: Prof. D^r B. VITTOZ (Lausanne)

Partie administrative

Sont reçus comme membres ordinaires: Messieurs L. C. BIEDENHARN (Houston-U.S.A.), L. CHOLLET (Neuchâtel), J. DUBOIS (Lausanne), E. EUGSTER (Zürich), F. HAENSSLER (Lausanne), R. HUGUENIN (Lausanne), J.-P. KETTERER (La Chaux-de-Fonds), J. LINDER (Zürich), B. LOBHOWICZ (Basel), E. LOEPFE (Zürich), B. LÜTHI (Zürich), H. ROHRER (Zürich), R. SCHÄR (Olten), B. SECRETAN (Lausanne), M. VENUGOPALAN (Banaras-India).

Partie scientifique

Trois communications du domaine de la physique appliquée paraissent dans «Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)».

Observation de la résonance nucléaire en champ faible dans les gaz

par P. CORNAZ et J. P. BOREL

(Laboratoire de physique technique de l'EPUL, Lausanne)*)

Introduction, Généralités

Nous avons récemment construit une installation de résonance nucléaire pour l'étude des temps de relaxation des gaz en champ faible, ainsi que pour la suite de nos recherches sur la polarisation dynamique dans les gaz¹⁾. Bien que beaucoup de détails constructifs soient influencés par cette deuxième utilisation, le but de cette note est de décrire l'installation utilisée pour la simple résonance nucléaire.

*) Dans le cadre du subsidé 1447 du Fonds National Suisse; directeur Prof. R. MERCIER.

Rappelons pour commencer que les raies de résonance dans les gaz sont étroites et les temps de relaxation longs. Les deux temps de relaxation T_1 et T_2 , en général égaux, sont de quelques minutes pour les gaz rares (à moins qu'on y mélange une substance paramagnétique gazeuse ou solide qui peut donner $T_1 \approx 1$ sec.) et de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} sec. pour les gaz polyatomiques. Ils augmentent proportionnellement à la pression.

Le champ magnétique utilisé dans notre installation est de 42 Gauss. La fréquence de résonance pour le proton est de 180 kHz. L'installation sera également utilisée pour des gaz rares par exemple Xe 129.

Le volume utile est de 60 cm^3 formé d'un tube d'alumine sur lequel est placé la bobine réceptrice. Nous utilisons des pressions jusqu'à 8 atm. Avec ce remplissage le gaz propylène C_3H_6 donne un rapport signal sur bruit de 20.

Méthodes utilisées

Nous avons adopté la méthode de Bloch (bobines croisées) avec modulation alternative intense du champ (méthode des raies latérales).

En plus d'un rapport signal sur bruit théorique 2 fois supérieur à celui d'un pont utilisé dans la méthode de Purcell, la méthode de Bloch possède deux grands avantages qui découlent du découplage géométrique entre émission et réception :

- 1° Une construction symétrique rend la tension de fuite indépendante de la température (important pour les études de polarisation dynamique où des échauffements de la tête de résonance sont inévitables).

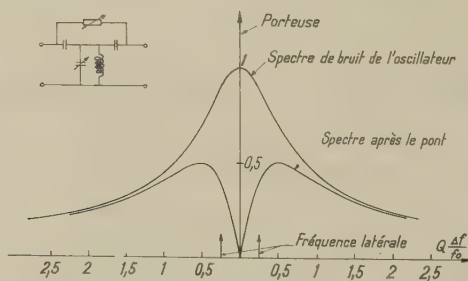


Fig. 1

Transmission du bruit de l'oscillateur par un pont

- 2° Le découplage est indépendant de la fréquence; tout le spectre de bruit de l'oscillateur est atténué autant que la porteuse. Le bruit d'émission est alors négligeable.

Un pont, par contre, ne possède pas ces avantages. La figure 1 montre que le bruit de l'oscillateur n'est que faiblement atténué aux fréquences

latérales de modulation, seules intéressantes dans une méthode utilisant un balayage alternatif.

Nous utilisons la méthode de modulation du champ afin de nous rendre indépendant d'éventuelles variations lentes dans la transmission de la tête de Bloch (échauffement non uniforme par le champ de saturation électronique lors des études de polarisation dynamique). La méthode de forte modulation^{2) 3)} qui donne le rapport signal sur bruit maximum exige que la fréquence de modulation soit supérieure à la largeur de raie mais inférieure à la bande passante du circuit de réception. En champ faible ces conditions ne sont pas faciles à satisfaire; nous avons choisi $f_B = 465$ Hz. (Largeur de raie pour gaz polyatomiques: 30 à 150 Hz.)

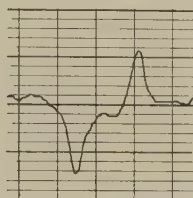


Fig. 2

Enregistrement du signal de propylène à 6 atm. $f_0 = 180$ kHz (42 G)
 $f_{\text{Bal}} = 465$ Hz.

La figure 2 donne un exemple d'enregistrement pour le propylène à 6 atm.

Détails constructifs

L'ensemble de l'installation est classique; citons toutefois quelques particularités:

Le balayage lent est effectué par un balayeur thermique constitué d'une résistance de cuivre montée en série avec les bobines de Helmholtz et chauffée progressivement dans un bain d'eau. Moyennant quelques précautions ce balayage est très linéaire et continu.

Le réglage fin de la tension de fuite des bobines de Bloch est assuré par un pont à inductions mutuelles variables: dans deux spires mises en série avec la bobine de réception on peut induire une tension de n'importe quelle phase et de valeur désirée au moyen de deux bobines rotatives parcourues l'une par le courant d'émission, l'autre par un courant déphasé de $\pi/2$. Ce réglage est placé dans le rack qui contient l'amplificateur haute fréquence (gain: 1000), le détecteur linéaire, l'amplificateur basse fréquence et le détecteur de phase (gain total: 50). Ce dernier est du type thermique^{4) 5)}; son temps d'intégration vaut 20 secondes. Nous avons également utilisé un Lock-in avec une constante de temps de 2 secondes. Le réglage de phase est incorporé dans l'amplificateur basse fréquence.

Bibliographie

- 1) J. P. BOREL et P. CORNAZ, Comptes rendus Acad. Sciences, Paris 247, 1988 (1958).
- 2) K. HALBACH, Helv. Phys. Acta 27, 259 (1954) et 29, 37 (1955).
- 3) H. PRIMAS, Helv. Phys. Acta 31, 17 (1958).
- 4) J. P. BOREL et CL. MANUS, Helv. Phys. Acta 30, 254 (1957).
- 5) P. CORNAZ et J. P. BOREL, Z.A.M.P., à paraître.

Résonance paramagnétique dans le SiO

par JEAN-PIERRE BOREL

(Laboratoire de Physique techn. E.P.U.L., Lausanne*)

Le sous-oxyde de silicium est une substance chimique métastable à la température du laboratoire. Sa préparation nécessite un refroidissement très rapide afin d'éviter un séjour trop prolongé dans la zone de température où l'on a une décomposition du SiO en un mélange de SiO₂ et de Si.

Cette trempe a pour effet de favoriser une structure fortement désordonnée.

On observe dans le SiO une raie de résonance paramagnétique étroite qui rappelle l'une des raies que l'on connaît dans le SiO₂ amorphe irradié aux rayons X et qu'on attribue à des électrons ^{1) 2)}.

Nos mesures ont été faites en utilisant un dispositif déjà décrit ³⁾, fonctionnant à 118,5 MHz (environ 42 G). On trouve une raie dont la largeur est de 3,5 G avec une valeur de $g = 2,00 (\pm 1\%)$ et un nombre de centres paramagnétiques de l'ordre de 10¹⁹ par gramme de SiO (Fig. 1).

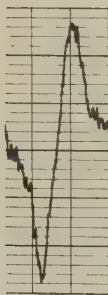


Fig. 1

Dérivée de la courbe d'absorption paramagnétique dans SiO (à 20°C)

Les mesures ont été faites sur plusieurs échantillons de différentes provenances. La nature chimique du SiO a été contrôlée en utilisant le teste

*) Subside du fonds national Suisse pour la recherche scientifique, F. N. 1447.

de la solubilité totale dans l'acide fluorhydrique⁴⁾. Dans tous les cas on a trouvé sensiblement les mêmes résultats.

Bibliographie

- ¹⁾ A. KATS et J. M. STEVELS, Philips Res. Rep. *11*, 115-156 (1956).
- ²⁾ J. S. VAN WIERINGEN et A. KATS, Philips Res. Rep. *12*, 432-454 (1957).
- ³⁾ J. P. BOREL et C. MANUS, Helv. Phys. Acta *30*, 254-256 (1957).
- ⁴⁾ H. ERASMUS et J. A. PERSSON, J. Electrochem. Soc. *95*, 316 (1949).

Dans quelle mesure la magnétorésistance est-elle fonction de l'effet Hall?

par ALBERT L. PERRIER, Lausanne

I. Nous avons fait observer il y a longtemps déjà que résistance et effet Hall sont liés et que, phénomènes faibles mis à part, leur connaissance complète exige leur mesure simultanée sur les mêmes échantillons et dans les mêmes conditions. Pour l'effet transversal, c'est presque évident ($\varrho_h = \varrho \operatorname{tg} \varphi$) quelle que soit l'intensité. Il n'en est pas ainsi pour l'inverse: l'effet Hall étant supposé faible, la magnétorésistance est pratiquement indépendante de ses variations.

La présente communication établit, au prix d'une hypothèse phénoménologique, que la méthode de mesure très généralement usitée de la magnétorésistance (à aimantation transversale) conduit à des *résultats indépendants de l'effet Hall quelle que soit l'intensité de ce dernier*.

Rappelons que la résistance magnétogalvanique en champ normal à l'intensité peut se définir de deux manières particulièrement intéressantes: l'une dans les conditions habituelles de mesure de l'effet Hall (par le potentiel «transversal, rotation de \mathbf{E} , condition «0»), l'autre lorsqu'on observe un *courant* «transversal» (condition «f», potentiel transversal nul, rotation de \mathbf{J}). Nous avons établi il y a bien des années¹⁾ la relation générale

$$\varrho_f = \varrho_0 / \cos^2 \varphi = \varrho_0 (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi). \quad (1)$$

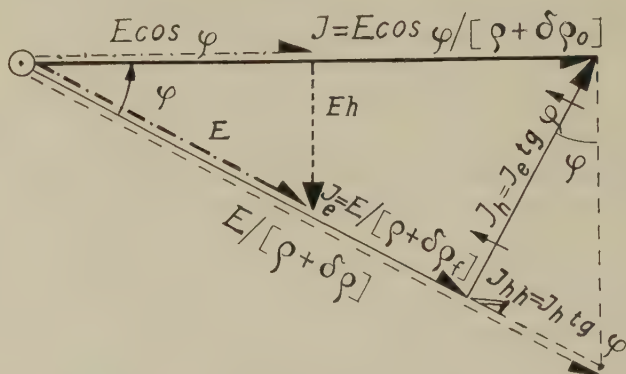
Le terme $\varrho_0 \operatorname{tg}^2 \varphi$ mesure l'accroissement de résistivité en passant d'une définition à l'autre.

II. On peut imaginer diverses origines physiques de ce supplément d'énergie. Une ancienne interprétation de Corbino conduit à attribuer au courant de Hall une résistivité égale à celle du courant primaire, ce qui est incompatible avec une définition stricte de la résistivité, la *composante de \mathbf{E} suivant ce courant étant nulle*.

Nous avons proposé²⁾ cette autre interprétation: *toute l'énergie est, bien entendu, fournie par le courant primaire* et calculable par la formule de Joule $\varrho_f J_e^2$, mais la part afférente au courant de Hall lui est transmise

par voie thermoélectrique; les forces de Laplace-Lorentz changent la direction de la *quantité de mouvement* des électrons sans *altérer leur énergie cinétique*, cette dernière s'échangeant *ensuite* avec le réseau. Il convient de relever à ce propos que l'absence de *résistance* (selon définition correcte) *n'implique pas* «mobilités infinies»³⁾.

III. Voici enfin une interprétation inédite à ma connaissance, qui conduit à l'expression rappelée plus haut, et qui n'est d'ailleurs pas contradictoire avec la description ci-dessus.



Considérons la figure (adaptation à ce cas du «polygone magnétogalvanique caractéristique») choisissons la représentation intensité J_h pour l'effet Hall résultant de l'action Laplace-Lorentz sur $J_e = E/(\varrho + \delta\varrho_f)$, $\delta\varrho_f$ symbolisant la magnétorésistivité suivant cette composante de courant.

Mais la composante J_h est elle-même soumise à l'induction \mathbf{B} , elle doit donc donner naissance à un courant de Hall J_{hh} (effet «tertiaire» si l'on veut). Posons alors par hypothèse que *cet effet suit identiquement la même loi que le secondaire* (ce n'est nullement évident, ni même certain), ce qui s'exprime par l'identité numérique et de sens de l' $\angle \varphi$; il s'ensuit qu'il est nécessairement opposé à \mathbf{E} . Faisons appel à une seconde hypothèse encore: *nous avons le droit de calculer séparément les effets longitudinaux et transversaux et de les superposer ensuite.*

ϱ désignant la résistivité en l'absence d'aimantation, $\delta\varrho$ la modification magnétique de la résistivité en l'absence d'effet Hall, le courant serait $\mathbf{J} = E/(\varrho + \delta\varrho)$. L'intensité résultant réelle J_e suivant \mathbf{E} est alors:

$$J_e = E/(\varrho + \delta\varrho) - J_{hh}.$$

Mais $J_{hh} = J_e \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \varphi$, donc

$$E(\varrho + \delta\varrho) = J_e + J_e \operatorname{tg}^2 \varphi = J_e(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi)$$

ce qui veut dire

$$(\varrho + \delta\varrho_f) = (\varrho + \delta\varrho)(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi). \quad (2)$$

Or, si l'on tient compte de ¹⁾, cela implique nécessairement

$$\delta \varrho = \delta \varrho_0 \quad (3)$$

ce qui signifie: *La magnétorésistivité mesurée dans les conditions traditionnelles (fil aimanté normalement à son axe) ne subit aucune modification de la part de l'effet Hall.*

A considérer les choses superficiellement, ce résultat devrait paraître évident, les forces électromagnétiques étant normales au courant. Il n'en est rien cependant, car le courant résultant ($E \cos \varphi / (\varrho + \delta \varrho)$) est constitué par les composantes de J_e et J_h et on se retrouve ici devant la même hypothèse nécessaire de l'effet Hall identique pour deux courants de mécanismes non identiques*).

Or, ce résultat est particulièrement important pour les nombreuses recherches déjà effectuées et celles à venir sur la magnétorésistance: la très grande majorité s'exécutent précisément en conditions *o* (le plus souvent sur fils sous champ magnétique normal) qui sont de beaucoup les plus aisées. Et l'on sait qu'aux températures basses et très basses la magnétorésistance peut être extraordinairement marquée (dépassant parfois de beaucoup la résistance initiale elle-même). Quant à la résistance mesurée sous court-circuit transversal, elle demeure fonction de l'effet Hall; on tire de (3)

$$\delta \varrho_f = \delta \varrho_0 + (\varrho + \delta \varrho_0) \operatorname{tg}^2 \varphi. \quad (4)$$

Bibliographie

- ¹⁾ A. L. PERRIER, Sur l'énergétique et l'interdépendance des phénomènes magnétogalvaniques de HALL et de W. THOMSON. — Bull. Soc. vaudoise des Sc. naturelles 56, 221 (1927).
- ²⁾ A. L. PERRIER, Interprétation thermoélectrique du magnétogalvanisme, Helv. Phys. Acta 22, 533 (1949) et *id.* Rectification, Helv. Phys. Acta 25, 474 (1952).
- ³⁾ A. L. PERRIER, Magnétogalvanisme et superconduction, Helv. Phys. Acta 32, 303 (1959).
Erratum dans cette publication: p. 305, ligne 5 à partir d'en bas: au lieu de $U_e = \infty$, lire $\mu_e = \infty$.
- ⁴⁾ A. L. PERRIER, Energétique générale du courant de Hall, Helv. Phys. Acta 31, 563–564 (1958).

*) Nous avons montré ailleurs (Effet v. Ettingshausen-Nernst) qu'une même intensité peut donner lieu à des effets [magnétogalvaniques numériquement différents.

Méthode de fermetures multiples pour les mesures magnétogalvaniques transversales

par ALBERT L. PERRIER, Lausanne

I. Aux fins de rendre plus aisées et plus sûres les mesures de l'effet Hall, nous avons proposé divers procédés s'écartant de la méthode classique¹⁾.

Ils se réclament notamment d'un principe opératoire général formulé dans le titre de la présente note*).

Relevons d'emblée que ses avantages essentiels dérivent de l'*exclusion ipso facto de deux causes d'erreurs* inhérentes au mode classique d'expérimentation savoir la *non uniformité de répartition des vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{J} d'une part, les parasites thermiques et thermoélectriques de l'autre*: En le précisant ici, nous en signalerons quelques exemples inédits d'application, lesquels pourraient, croyons-nous, se montrer fort utiles, notamment dans le cas d'effets relativement intenses.

II. Idée essentielle: *On constitue ou bien le circuit d'alimentation x (courant «primaire» I_x , «Steuerstrom») ou bien le circuit de mesure y*

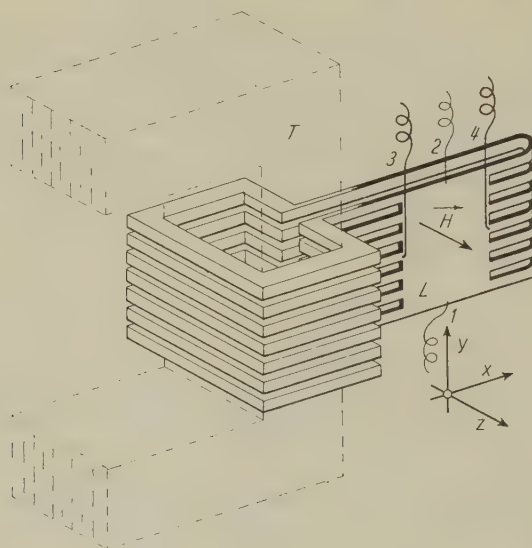


Fig. 1a

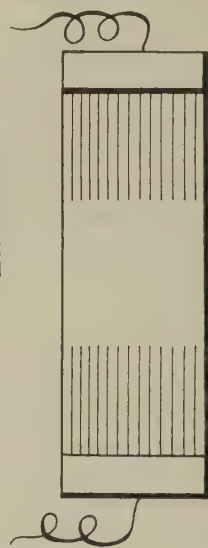


Fig. 1b

(sondes «transversales») par une multiplicité de tronçons en parallèle identiques et dont les contacts avec la lame d'essai se répartissent uniformément le long des arêtes d'entrée et de sortie ($\parallel oy$) respectivement des arêtes qui leur sont normales ($\parallel ox$).

Les deux dispositions ainsi définies correspondent aux deux modes de description et de mesure de l'effet Hall, savoir sondes de «potentiel» transversales (lignes de courant fixes parallèles à ox , rotation de \mathbf{E} cond. o ou par mesure de courant transversal, \mathbf{E} demeurant parallèle à ox , tandis que les lignes de courant (\mathbf{J}) tournent de l'angle φ (cond. f).

*) L'auteur, retraité et contraint par son état de santé à ne plus travailler expérimentalement, publie ces propositions qu'il avait en partie en projet, en souhaitant qu'elles puissent être utiles.

Ces deux modes de procéder ont fait l'objet déjà de brèves communications, notamment le premier (o) (fig. 1a tirée de la note citée sous ¹⁾) sur lequel nous ne reviendrons pas ici, sinon par la remarque qu'il laisse pour la lame d'essai rectangulaire *libre choix* du rapport longueur/largeur l/b et ce jusqu'à l'inverse des conditions (l/b élevé), traditionnellement requises, soit lame courte et large.

De l'une et l'autre manière, on ne pourra toutefois travailler pratiquement qu'en régime non permanent (percussions balistiques ou courant alternatif).

III. *Perfectionnement de la méthode traditionnelle.* Le premier procédé (o) peut cependant être adapté par approximation à la méthode traditionnelle, donc avec *possibilité du courant continu*, ainsi qu'il suit (fig. 1b). Entre la lame proprement dite et les électrodes (choisies comme de coutume de faible résistance pour répartir uniformément le courant), on intercale à l'entrée et à la sortie une *série de conducteurs parallèles de résistances élevées et égales*. Le plus simplement par exemple en pratiquant dans la lame elle-même des incisions suffisamment rapprochées et longues (au besoin même amincies). La «f. e. m.» de Hall dans les conditions traditionnelles est pratiquement court-circuitée par les électrodes à leur voisinage immédiat, d'où l'absence de tension transversale ox . La modification proposée fait manifestement apparaître un potentiel oy d'autant plus proche de la «f. e. m.» de Hall que les résistances intercalées sont plus fortes. L'écart d'uniformité des champs peut être en principe réduit autant qu'on le veut. En fait, le dispositif o rigoureux rappelé plus haut peut être envisagé quant au résultat comme un *cas limite de ce dernier* où les résistances intercalées seraient infinies.

La latitude d'opérer ici en *régime permanent* est manifeste, mais il est clair qu'alors on n'est plus à l'abri des parasites thermiques et thermo-électriques (effets Leduc-Righi et v. Ettingshausen-Nernst notamment). Mais d'autre part l'avantage subsiste entier de pouvoir choisir des lames larges et comme conséquence de *mettre à profit toute l'étendue transversale disponible des champs magnétiques*.

IV. *La multiplicité des circuits de mesure (dispositif f).* — La figure 2a dispense de description. On relève seulement que la *résistance des fermetures doit être négligeable devant celle, transversale, de la lame*: à ce prix, il n'apparaît pas de tension suivant oy et ce sont les lignes de courant dans l'échantillon qui s'inclinent de l' $\angle \varphi$ sur la direction ox :

$$\operatorname{tg} \varphi = J_y / J_x.$$

En pensée, on complètera la figure 2a par une bobine induite coaxiale au solénoïde que constitue l'ensemble lame-fermetures. Rappelons à

titre comparatif les expressions expérimentales de φ pour les deux procédés respectifs *o* et *f*:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta V_y}{\Delta V_x} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{I_y}{I_x} \cdot \frac{l}{b}.$$

Δx et Δy = distances de sondes

L'étalonnage sera facile à l'aide de bobines de surface connue. Avec l'une et l'autre méthode, l'exclusion de parasites thermiques autorise l'emploi d'intensités primaires considérables, et plus particulièrement en opérant balistiquement.

On remarquera encore que le procédé des *circuits de mesure multiples* remplace aussi bien le disque de Corbino que le cylindre dans champ radial préconisé par nous et mis en œuvre avec succès par W. POPPELBAUM³⁾.

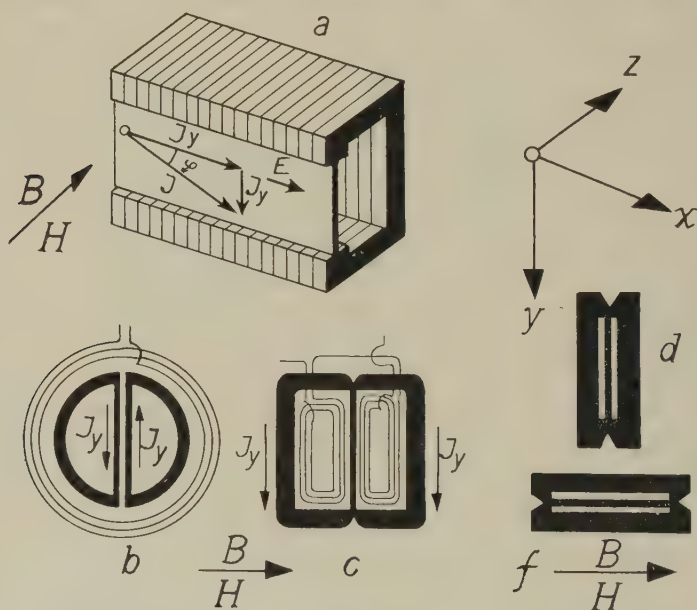


Fig. 2

À vrai dire, il serait moins « rigoureux » que ces derniers (rapport des résistances transversales non strictement nul) mais d'une réalisation beaucoup plus aisée, et surtout il permet d'utiliser des champs beaucoup plus intenses et plus uniformes.

V. *Variantes*. — On peut imaginer diverses adaptations. Nous en avons signalé déjà 2, une en quelques lignes²⁾: le courant primaire parcourt en sens inverse deux lames appliquées l'une contre l'autre pourvues de fermetures symétriques (voir coupe fig. 2b). On double ainsi la sensibilité

et l'ensemble s'installerait particulièrement bien dans un cryostat, la bobine induite restant *au dehors*.

On pourrait également abaisser la résistance des fermetures en les montant des deux côtés de la lame (coupe fig. 2c) et en faisant appel à deux bobines de mesure, à l'*intérieur* cette fois.

VI. *Détermination de l'effet transversal par deux mesures «longitudinales» identiques.* — La dernière variante proposée suggère cette autre, complètement différente quant à son mode opératoire comme aussi à son objectif (désigné par le titre ci-dessus). Disposons les court-circuits transversaux sur l'une ou sur les deux faces de l'échantillon rectangulaire mais *en ne ménageant aucune boucle inductive* (fig. 2d et f), c'est-à-dire en les choisissant plans et les appliquant à même les surfaces mais séparées de ces dernières par une mince feuille isolante. Deux sondes sont en outre soudées dans l'axe de la lame, vers chacune de ses extrémités. On est ainsi en mesure de connaître la *résistance* par potentiel et intensité; on exécute cette mesure la lame étant successivement *normale* 2d puis *parallèle* 2f au champ magnétique extérieur. On se rend compte que l'on obtient ainsi ϱ_f et ϱ_0 ; en vertu de l'équation rappelée (1, comm. précédente)

$$\varrho_f/\varrho_0 = 1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \qquad \operatorname{tg} \varphi = \sqrt{(\varrho_f - \varrho_0)/\varrho_0}.$$

D'où l'on peut tirer $\varrho_h = \varrho \operatorname{tg} \varphi \approx RB$.

Il va de soi qu'il est loisible d'opérer en régime permanent ou non. Pratiquement, on déterminera avec précision la différence ($\varrho_f - \varrho_0$) par un artifice potentiométrique. Le procédé paraît favorable surtout aux phénomènes intenses. Il ne s'appliquerait pas sans modifications (p. ex. *deux* échantillons identiques aux connexions des fermetures près et placés dans les mêmes conditions) à des milieux ferromagnétiques en dehors des états de saturation, ceux-là il est vrai sont de beaucoup les plus importants.

Bibliographie

- 1) ALB. PERRIER, Méthode nouvelle permettant la mesure ..., *Helv. Phys. Acta* 24, p. 637 (1951) aussi *Helv. Phys. Acta* 25, 469 et 472 (1952).
- 2) ALB. PERRIER, La méthode série-parallèle pour élever l'intensité de l'effet Hall..., *Helv. Phys. Acta* 27, 207–211 (1954).
- 3) W. POPPELBAUM, *Helv. Phys. Acta* 27, 355 (1954).

Anomalie du tenseur de magnétorésistance relative électrique des ferromagnétiques

par D. RIVIER

(Laboratoire de Physique de l'Université, Lausanne)

1. Un métal non ferromagnétique, normal comme le cuivre, polycristallin, et au sein duquel règne un champ d'induction magnétique

$\mathbf{B} = (0, 0, B)$ présente, lorsque ce dernier est suffisamment petit, un tenseur de magnétorésistivité électrique relative¹⁾

$$\eta_{ik}(\mathbf{B}) = \frac{\varrho_{ik}(\mathbf{B}) - \varrho_0 \delta_{ik}}{\varrho_0} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta\varrho_{\perp}}{\varrho_0} & \frac{\varrho_H}{\varrho_0} & 0 \\ -\frac{\varrho_H}{\varrho_0} & \frac{\Delta\varrho_{\perp}}{\varrho_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta\varrho_{\parallel}}{\varrho_0} \end{pmatrix} \quad (1)$$

qui a la forme particulière

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\perp} \left(\frac{B}{\varrho_0}\right)^2 & R \left(\frac{B}{\varrho_0}\right) & 0 \\ -R \left(\frac{B}{\varrho_0}\right) & \alpha_{\perp} \left(\frac{B}{\varrho_0}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \left(\frac{B}{\varrho_0}\right)^2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

où α_{\perp} , α_{\parallel} et R sont des constantes indépendantes de la température T et de \mathbf{B} , et où ϱ_0 est la résistivité isotrope en l'absence de \mathbf{B} . Ce résultat est prévu par la théorie¹⁾ sous les deux conditions suivantes: premièrement T est supérieure à la température de Debye Θ et secondement \mathbf{B} est suffisamment petit, d'une part pour que le rayon de courbure des trajectoires (due à l'action de \mathbf{B}) soit grand par rapport au libre parcours moyens des électrons, et d'autre part pour qu'il soit possible de négliger la quantification des niveaux d'énergie de l'électron due à la présence de \mathbf{B}^2): pour une température T de 250° K, il faut que $B \leq 30$ Vs/m². Quant aux ordres de grandeur des constantes, l'expérience donne³⁾:

$$\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel} \approx +10^{-18} \left(\frac{As}{m^3}\right)^{-2} \quad R \approx 10^{-10} \left(\frac{As}{m^3}\right)^{-1} \quad \frac{\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}}{\alpha_{\perp}} \approx \frac{1}{2}. \quad (3)$$

2. Dans le cas d'un ferromagnétique, la résistivité de référence peut être choisie de 2 manières différentes: en général⁴⁾, on choisit ϱ_0^F , résistivité isotrope de l'échantillon sans polarisation magnétique apparente ($\mathbf{J}=0$). Or, dans cet état, chaque domaine de Weiss est aimanté; il y règne par conséquent une induction \mathbf{B} égale à l'aimantation spontanée \mathbf{J}^s et ϱ^F apparaît alors comme une résistivité moyenne contenant déjà, masquée, une magnétorésistance.

Il est plus logique de choisir pour résistivité de référence la résistivité isotrope ϱ_0^0 à l'intérieur d'un domaine de Weiss dans «l'état non ferromagnétique» (obtenu par exemple en annulant la constante de couplage des spins), dans lequel $\mathbf{J}^s = 0$ ¹⁾. On peut alors appliquer au domaine aimanté la théorie formulée pour le métal non ferromagnétique, théorie

encore valable ici, sous la condition que $T > \Theta$. On obtient ainsi un tenseur de magnétorésistivité relative *spontanée*^{*}):

$$\eta_{ik}^s(\mathbf{J}^s) = \frac{\varrho_{ik}^s(\mathbf{J}^s) - \delta_{ik} \varrho_0^0}{\varrho_0^0} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta \varrho_{\perp}^s}{\varrho_0^0} & \frac{\varrho_H^s}{\varrho_0^0} & 0 \\ -\frac{\varrho_H^s}{\varrho_0^0} & \frac{\Delta \varrho_{\perp}^s}{\varrho_0^0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta \varrho_{\parallel}^s}{\varrho_0^0} \end{pmatrix} \tag{4}$$

dont la forme doit être:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\perp}^s \left(\frac{J^s}{\varrho_0^0} \right)^2 & R^s \left(\frac{J^s}{\varrho_0^0} \right) & 0 \\ -R^s \left(\frac{J^s}{\varrho_0^0} \right) & \alpha_{\perp}^s \left(\frac{J^s}{\varrho_0^0} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel}^s \left(\frac{J^s}{\varrho_0^0} \right)^2 \end{pmatrix}. \tag{5}$$

3. Pour déterminer α_{\perp}^s , α_{\parallel}^s et R^s à partir de l'expérience, il suffit de remarquer que, dans l'hypothèse de l'orientation aléatoire de l'aimantation des domaines, on a

$$\varrho_0^F = \varrho_0^0 + \frac{2}{3} \Delta \varrho_{\perp}^s + \frac{1}{3} \Delta \varrho_{\parallel}^s \tag{6}$$

et que la différence

$$\Delta \varrho^F = \varrho_0^F - \varrho_0^0 = \frac{2}{3} \Delta \varrho_{\perp}^s + \frac{1}{3} \Delta \varrho_{\parallel}^s \tag{7}$$

n'est autre que l'*anomalie de résistivité ferromagnétique* (voir fig. 1).

Entre l'anomalie $\Delta \varrho^F$, l'*anisotropie de résistivité* $\delta \varrho^F$ définie par

$$\delta \varrho^F = \varrho_{\parallel}^F - \varrho_{\perp}^F = \Delta \varrho_{\parallel}^s - \Delta \varrho_{\perp}^s \tag{8}$$

et les magnétorésistances spontanées $\Delta \varrho_{\perp}^s$ et $\Delta \varrho_{\parallel}^s$, on a les relations évidentes:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \varrho_{\parallel}^s &= \Delta \varrho^F + \frac{2}{3} \delta \varrho^F \\ \Delta \varrho_{\perp}^s &= \Delta \varrho^F - \frac{1}{3} \delta \varrho^F \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

Il est d'autre part facile de voir que R^s défini par (5) n'est autre que la constante de Hall «extraordinaire» ou «aimantation» directement accessible à l'expérience³). Son lien avec α_{\perp}^s et α_{\parallel}^s apparaît bien par les ordres de grandeur suivants, valables pour des échantillons de pureté

^{*}) L'idée d'effets spontanés est due à PERRIER⁵), qui l'a introduite en 1927 déjà.

moyenne aux températures T comprises entre Θ et la température de Curie T_c :

$$\alpha_{\perp}^s, \alpha_{\parallel}^s \approx -10^{-15} \left(\frac{As}{m^3} \right)^{-2}; \quad R^s = 10^{-9} \left(\frac{As}{m^3} \right)^{-1} \quad \left| \frac{\alpha_{\perp}^s - \alpha_{\parallel}^s}{\alpha_{\perp}^s} \right| \approx \frac{1}{100} \quad (10)$$

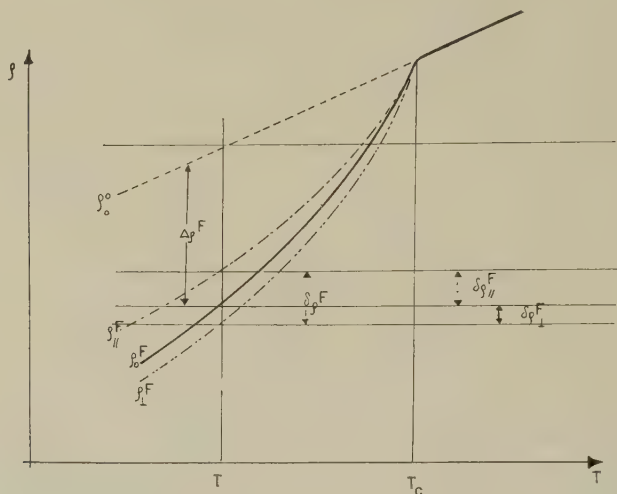


Fig. 1

Résistivité en fonction de la température pour un ferromagnétique ($T > \Theta$)
[schématique]

$\Delta \varrho^F = \varrho^F - \varrho_0^0 =$ anomalie de résistivité ferromagnétique

$\delta \varrho^F = \varrho_{\parallel}^F - \varrho_{\perp}^F =$ anisotropie de résistivité ferromagnétique

Dans l'hypothèse de l'orientation aléatoire des domaines

$$\Delta \varrho^F = \frac{2}{3} \Delta \varrho_{\perp}^s + \frac{1}{3} \Delta \varrho_{\parallel}^s \quad \Delta \varrho_{\parallel, \perp}^s \text{ magnétorésistances «spontanées»}$$

$$\begin{cases} \delta \varrho_{\parallel}^F = \varrho_{\parallel}^F - \varrho_0^F = + \frac{2}{3} (\Delta \varrho_{\parallel}^s - \Delta \varrho_{\perp}^s) & \frac{\delta \varrho_{\parallel}^F}{\delta \varrho_{\perp}^F} = -2; \\ \delta \varrho_{\perp}^F = \varrho_{\perp}^F - \varrho_0^F = - \frac{1}{3} (\Delta \varrho_{\parallel}^s - \Delta \varrho_{\perp}^s) & \\ \Delta \varrho_{\parallel}^s = \Delta \varrho^F + \frac{2}{3} \delta \varrho^F & \\ \Delta \varrho_{\perp}^s = \Delta \varrho^F - \frac{1}{3} \delta \varrho^F & \end{cases}$$

L'expérience donne:

$$\Delta \varrho^F < 0; \quad \delta \varrho^F > 0 \quad \frac{\delta \varrho_{\parallel}^F}{\Delta \varrho^F} \approx -\frac{1}{100} \cdot \quad \frac{\delta \varrho_{\parallel}^F}{\delta \varrho_{\perp}^F} \approx -2 \text{ (recuit soigné)}$$

En outre, l'expérience montre que $\alpha_{\perp}^s, \alpha_{\parallel}^s$ et R^s ne sont plus des constantes, mais dépendent tous trois de B , T et de la pureté par l'intermédiaire de ϱ_0^F selon

$$\alpha_{\perp}^s, \alpha_{\parallel}^s \sim (\varrho_0^F)^n \quad R^s \sim (\varrho_0^F)^{n'} \quad 1 < n, n' < 2. \quad (11)$$

4. Présentées de cette manière, les anomalies du tenseur de magnéto-résistivité rejettent toute explication utilisant la courbure des trajectoires, explication satisfaisante dans le cas des métaux non ferromagnétiques. Cet effet de courbure ou effet « ordinaire » existe bien, mais aux températures envisagées ici ($\theta < T < T_c$), il est complètement masqué par un « effet extraordinaire » dont il faut trouver l'origine. Jusqu'à ce jour, la théorie sépare généralement l'explication de l'anomalie de résistivité ferromagnétique [MOTT⁶), FRIEDEL et DE GENNES⁷), WEISS et MAROTTA⁸)], de celle de l'anisotropie de résistivité (SMIT⁹), et de celle de l'effet Hall extraordinaire [KARPLUS & LUTTINGER¹⁰), SMIT⁹), LUTTINGER¹¹)]. Suivant l'effet considéré, on fait alors appel à des mécanismes différents.

Cela ne paraît pas satisfaisant surtout lorsqu'il s'agit de contrôler la validité du modèle, lequel pour être recevable, devrait expliquer simultanément les 3 phénomènes, aspects multiples d'un seul effet.

La solution devrait, semble-t-il, être cherchée dans un traitement qui tienne compte de la présence simultanée dans l'hamiltonien du problème de l'énergie d'échange et de celle de spin-orbite, alors qu'à ce jour, on n'a jamais considéré qu'un seul des termes à la fois.

L'auteur remercie M. Berger pour les discussions qu'il a eues avec lui à ce sujet; il exprime d'autre part sa reconnaissance au Fond National de la Recherche Scientifique pour son encouragement.

Bibliographie

- 1) D. RIVIER, Bull. Soc. Vaud. Sc., Nat. 67, 193 (1959).
- 2) P. N. ARGYRES, J. Phys. Chem. Solids 8, 124-130 (1959).
- 3) J.-P. JAN Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects in Metals dans Solid State Physics, Vol. 5, Academic Press, New-York 1957.
- 4) R. M. BOZORTH, Ferromagnetism. Van Nostrand (1951), p. 753.
- 5) A. PERRIER, Helv. Phys. Acta 3, 400 (1930).
- 6) N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc. A. 153, 699 (1936).
- 7) P. G. DE GENNES et J. FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids 7, 71-77 (1958).
- 8) R. J. WEISS et A. S. MAROTTA, J. Phys. Chem. Solids 9, 302-308 (1959).
- 9) J. SMIT, Thesis Leyden (1956).
- 10) R. KARPLUS and J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. 95, 1154 (1954).
- 11) J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. 112, 739-751 (1958).

Remarques sur les substances ferromagnétiques à structure cristalline hexagonale*)

par E. ASCHER
(Genève, Institut Battelle)

Au cours de nos études sur des composés ferrimagnétiques à structure cristalline hexagonale, nous avons pu constater que certains de ces composés montraient des propriétés fort intéressantes. Il nous a paru utile

*) Recherche effectuée sous les auspices du Centre d'Information du Cobalt, Bruxelles.

d'en faire mention brièvement ici. Pour situer le problème, il convient de rappeler la description phénoménologique de l'anisotropie magnéto-cristalline pour une symétrie hexagonale. L'énergie d'anisotropie peut être représentée par l'expression suivante¹⁾:

$$f = K_1 \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta + K_3 \sin^6 \Theta (1 + K'_3 \cos 6 \varphi) \dots$$

Θ est l'angle entre l'axe hexagonal et l'aimantation. Le terme en K_3 exprime, par l'intermédiaire de φ , l'anisotropie dans un plan perpendiculaire à l'axe hexagonal. K_3 est, dans la plupart des cas, de plusieurs ordres de grandeur plus petit que K_1 et K_2 . Pour ce qui nous intéresse ici, nous pouvons en tout cas le négliger. Il faut cependant remarquer que nous avons éliminé l'élément proprement hexagonal de la symétrie; les termes restants représentent donc une symétrie purement cylindrique.

Il est connu que l'on trouve, en partant d'une telle expression, que les directions privilégiées de l'aimantation sont situées sur un cône de révo-

Tableau 1

Condition pour K_1	Condition pour $K_1 + 2 K_2$	Condition pour $K_1 + K_2$	Θ_0 Direction de facile aimantation	Θ_0 Direction de difficile aimantation
$K_1 > 0$	$K_1 + 2 K_2 > 0$	$(K_1 + K_2 > 0)$	0	$\pi/2$
	$K_1 + 2 K_2 < 0$	$K_1 + K_2 > 0$		$\text{Arc sin } \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} = \Theta^*$
		$K_1 + K_2 < 0$	$\pi/2$	
$K_1 < 0$	$K_1 + 2 K_2 < 0$	$(K_1 + K_2 < 0)$	$\text{Arc sin } \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} = \Theta^*$	0
	$K_1 + 2 K_2 > 0$	$K_1 + K_2 < 0$		$\pi/2$
		$K_1 + K_2 > 0$		

lution dont l'angle au sommet est Θ_0 . Suivant les valeurs de K_1 et K_2 , l'angle Θ_0 peut prendre toutes les valeurs de 0 à $\pi/2$. Dans un cristal

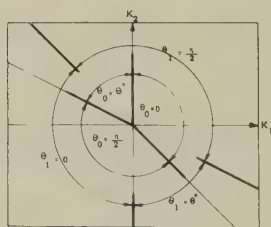
Même unité pour K_1 et K_2

Fig. 1

Directions de facile (Θ_0) et difficile (Θ_1) aimantation dans le plan $K_1 - K_2$

hexagonal, on peut donc rencontrer soit un axe préférentiel, soit un plan préférentiel, soit un cône préférentiel proprement dit. La situation est

la même en ce qui concerne les directions de difficile aimantation (voir tableau 1).

Une représentation graphique met ces constatations encore plus clairement en évidence (fig. 1). Il en ressort que le signe de $(K_1 + K_2)$ doit changer dans une transformation qui fait passer d'un plan préférentiel à un axe préférentiel. Lors du changement d'un axe préférentiel en cône préférentiel, la constante K_1 de positive devient négative. Finalement,

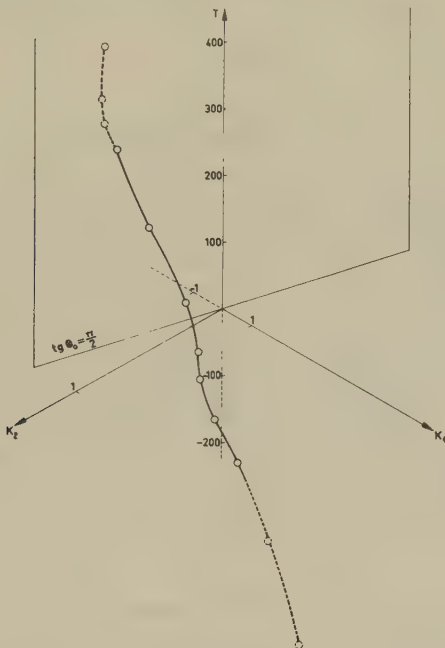


Fig. 2

Les constantes d'anisotropie du cobalt en fonction de la température²⁾

quand un cône préférentiel devient plan préférentiel, l'expression $(K_1 + 2K_2)$ doit passer par zéro. On trouve à ce sujet dans la littérature des affirmations inexactes.

Les matériaux à structure hexagonale ont à plusieurs égards des propriétés remarquables. Nous parlerons ici plus particulièrement de la rémanence et de la susceptibilité initiale.

Si un échantillon est aimanté à saturation et si l'on diminue graduellement jusqu'à zéro le champ magnétique dans lequel il se trouve, les vecteurs d'aimantation spontanée tournent pour occuper la direction préférentielle la plus proche de la direction du champ appliqué. L'aimantation résultante atteint ainsi sa valeur rémanente. Dans la grande ma-

majorité des cas, la génération de domaines d'aimantation inverse n'intervient pas dans ce processus.

Pour un matériau polycristallin composé de cristaux hexagonaux à cône de facile aimantation et orientés de façon aléatoire, l'aimantation rémanente dépend de la demi-ouverture du cône, de la manière suivante:

$$m_r = \frac{M_r}{M_s} = \frac{1}{2} \cos \Theta_0 + \frac{\pi}{4} \sin \Theta_0.$$

m_r a un maximum pour

$$\operatorname{tg} \Theta_0 = \frac{\pi}{2}$$

et ce maximum a la valeur

$$m_r = \frac{\sqrt{\pi^2 + 4}}{4} = 0,933.$$

C'est une valeur remarquablement élevée pour un matériau non orienté. Le cobalt, vers 300°C, devrait se trouver dans un tel état. La figure 2 montre les constantes K_1 et K_2 en fonction de la température. La courbe gauche, qui représente cette dépendence, coupe le plan correspondant à $\operatorname{tg} \Theta_0 = \pi/2$ vers 300°C environ.

On peut également calculer la contribution du mécanisme rotationnel à la susceptibilité initiale et au champ coercitif. Si l'énergie d'anisotropie f et si également l'orientation du champ extérieur peuvent être décrites à l'aide d'une seule et même variable angulaire Θ , on trouve

$$H_c = \frac{2}{M_s} \left| \frac{df}{d\Theta} \right|_{\text{maximum}}$$

$$\kappa_i = \frac{M_s^2}{(d^2 f / d\Theta^2)_{\text{au minimum de } f}}.$$

Pour un axe préférentiel, on déduit

$$\kappa_i = \frac{M_s^2}{2 K_1}.$$

Pour un plan préférentiel, l'expression est

$$\kappa_i = - \frac{M_s^2}{2 (K_1 + 2 K_2)}.$$

Finalement, pour le cône préférentiel, la susceptibilité initiale est donnée par la relation

$$\kappa_i = \frac{M_s^2}{2 K_2 \sin^2 \frac{\Theta_0}{2}}.$$

Les formules pour le champ coercitif sont plus compliquées; nous ne les donnons pas ici.

Cette étude phénoménologique montre tout l'intérêt que l'on aurait à calculer les constantes d'anisotropie. Une théorie *a priori* de ces constantes ne semble pas encore à notre portée. On peut cependant espérer arriver au but par des méthodes semi-empiriques en se plaçant, par exemple, dans le cadre de la théorie du champ cristallin.

Bibliographie

¹⁾ SMIT, J. de Phys. Radium 20, 362 (1959).

²⁾ SUCKSMITH and THOMPSON, Proc. Roy. Soc. 225, 362 (1954).

Wärmeleitfähigkeit von InSb

von G. BUSCH, E. STEIGMEIER und E. WETTSTEIN
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

Die Wärmeleitfähigkeit der intermetallischen Verbindung InSb ist 1954 von BUSCH und SCHNEIDER untersucht worden¹⁾²⁾. Dabei zeigte sich bei hohen Temperaturen ein starker Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, was theoretisch nicht erklärt werden konnte. Die Versuche wurden in der Folge an reineren, einkristallinen Proben mit einer verbesserten Apparatur fortgesetzt, um diese Diskrepanz aufzuklären.

Die Messungen erfolgten zwischen 190°K und 700°K im Vakuum von $< 5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Wir benutzten die absolute Messmethode, unter Verwendung eines geheizten Strahlungsschirms mit gleichem Temperaturgradienten wie die Probe. Die Herstellung guter Wärmekontakte bereitete grosse Schwierigkeiten.

Eichmessungen an Armco-Reineisen stimmten gut mit den Ergebnissen von POWELL³⁾ überein.

Figur 1 zeigt die Messungen der Wärmeleitfähigkeit an drei Einkristallproben aus InSb mit folgenden Störstellenkonzentrationen:

Wb $3,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ *p*-Typ

Wd $1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ *n*-Typ

We $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ *p*-Typ.

Die relative Messgenauigkeit beträgt $\pm 2\%$, die absolute $\pm 4\%$. Immerhin zeigen die gemessenen Proben bei Zimmertemperatur eine auf $\pm 0,6\%$ übereinstimmende Wärmeleitfähigkeit. Zum Vergleich sind die Messergebnisse von WEISS⁴⁾, STUCKES⁵⁾ und BOWERS *et al.*⁶⁾ angegeben. Der von BUSCH und SCHNEIDER gemessene Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen kann nicht bestätigt werden. Er scheint durch Strahlungs- und Konvektionsverluste bedingt gewesen zu sein.

Zur Erklärung unserer Resultate wird die allgemein übliche Annahme getroffen, dass sich Gitteranteil λ_g und Ladungsträgeranteil λ_{LT} additiv zusammensetzen:

$$\lambda = \lambda_g + \lambda_{LT}.$$

Der nach PRICE⁷⁾ aus elektrischen Daten berechnete Ladungsträgeranteil wird von der gemessenen Wärmeleitfähigkeit abgezogen; daraus

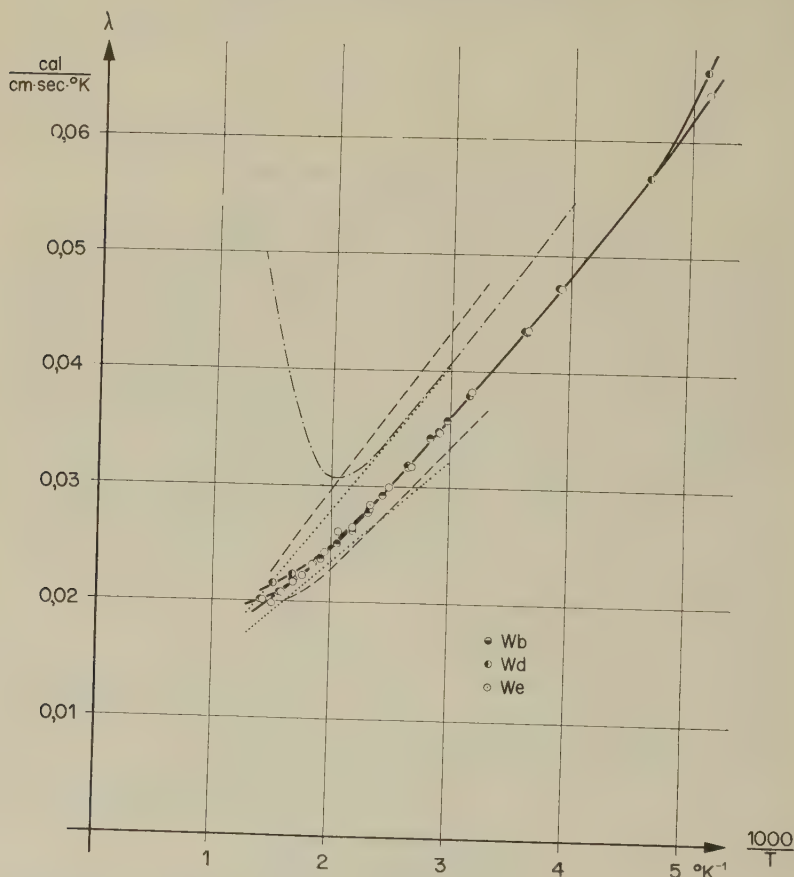


Fig. 1

Wärmeleitfähigkeit von InSb

Absolutwerte nicht angepasst, - - - - - WEISS

..... BOWERS et al (90% Grenzen), - . - . - STUCKES

ergibt sich der Gitteranteil. Für $T > \Theta$ sollte der Gitteranteil für reine Phonon-Phonon-Streuung wie T^{-1} verlaufen. Wir erhalten zwischen 200°K und 350°K $\lambda_g \sim T^{-1.1}$, was nach PEIERLS⁸⁾ durch Mehr-Phononenstöße erklärt werden könnte. Zwischen 350°K und 700°K ist der

Gitteranteil kleiner, als nach $\lambda_g \sim T^{-1,1}$ zu erwarten wäre. Diese Tatsache wird möglicherweise durch Streuung der Phononen an Elektronen bzw. Löcher verursacht.

Eine ausführliche Arbeit erscheint später.

Wir möchten Dr. R. G. MORRIS*) herzlich danken für seine wertvollen Anregungen. Ferner danken wir Dr. R. W. POWELL**) für die Überlassung einer Standardprobe aus McLoy G-Steel, die uns für Vorversuche sehr von Nutzen war.

Literatur

- 1) G. BUSCH und M. SCHNEIDER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 196 (1954).
- 2) M. SCHNEIDER, Diplomarbeit ETH. (unveröffentlicht).
- 3) R. W. POWELL, *Proc. Phys. Soc. (London)* **46**, 659 (1934).
- 4) H. WEISS, Halbleiter und Phosphore (Garmisch-Konferenz 1957), Braunschweig 1958, p. 497.
- 5) A. D. STUCKES, *Phys. Rev.* **107**, 427 (1957).
- 6) R. BOWERS, R. W. URE, J. E. BAUERLE und A. J. CORNISH, *J. Appl. Phys.* **30**, 930 (1959).
- 7) P. J. PRICE, *Phil. Mag.* **46**, 1252 (1955).
- 8) R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids*, Oxford 1955, p. 51.

*) South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, South Dakota (USA).

**) National Physical Laboratory, Teddington (England).

Magnetische Suszeptibilität von InSb und InAs bei hohen Temperaturen

von G. BUSCH und S. YUAN

(Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich)

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben BUSCH und KERN aus der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität von InSb die effektive Masse m_n der darin vorhandenen quasi-freien Elektronen zu $m_n = 0,032 m$ bestimmt (m = Ruhemasse des Elektrons). Dabei wurde für deren gyromagnetisches Verhältnis ein Wert $g = 2$ wie bei freien Elektronen vorausgesetzt. Die so bestimmte effektive Masse m_n stimmt zwar mit der aus elektrischen Messungen ermittelten überein, steht jedoch nicht mit dem Ergebnis aus der Zyklotronresonanz $(m_n)_{Z.R.} = 0,013 m$ im Einklang.

Inzwischen sind folgende wichtige Befunde bekannt geworden. ROTH, LAX und ZWERDLING²⁾ geben für den g -Faktor der sich am unteren Rand des Leitungsbandes von InSb befindlichen Elektronen einen Wert $g = -50$ an. Die umfangreichen Messungen von BOWERS³⁾ an n -Typ InSb bzw. von GEIST⁴⁾ an n -Typ InAs mit verschiedenen Störstellenkonzentrationen zeigen, dass der Diamagnetismus der Leitungselektronen in

InSb bzw. InAs nicht monoton mit der wachsenden Störstellenkonzentration n zunimmt, sondern ein *Maximum des Diamagnetismus* bei $n \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für InSb bzw. $n \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für InAs aufweist. BOWERS und YAFET erklären dieses Verhalten durch einen paramagnetischen VAN-VLECK-Term, der den Einfluss einiger höher als das Leitungsband gelegener Energiebänder auf die Leitungselektronen berücksichtigt.

Während dieses Resultat von BOWERS und YAFET sowie von GEIST durch die Tieftemperaturuntersuchungen an gedopten Proben im «Störleitungsgebiet» gewonnen wurde, möchten wir in dieser Arbeit zeigen, dass unsere Hochtemperaturmessung an reinen Proben im «Eigenleitungsgebiet» erfreulicherweise zum gleichen Ziel führt.

In Ergänzung unserer früheren Messungen^{1) 5)} an InSb und InAs haben wir den Temperaturbereich der Messung bis auf ca. 1200° K erweitert, d. h. ca. 400° oberhalb des Schmelzpunktes von InSb bzw. bis knapp unterhalb desjenigen von InAs. Die Messresultate an zwei InSb-Proben bestätigen recht gut sowohl diejenigen von STEVENS und CRAWFORD⁶⁾, wie auch unsere früheren¹⁾. Zwischen 300° und ca. 550° K nimmt der Diamagnetismus mit zunehmender Temperatur zunächst exponentiell zu und erreicht bei ca. 600° K ein Maximum. Bei weiterer Erwärmung bis zum Schmelzpunkt von 796° K nimmt er schwach ab. Am Schmelzpunkt weist er einen Sprung der Volumenssuszeptibilität κ von $\kappa_{\text{fest}} = -1,73 \cdot 10^{-6}$ zu $\kappa_{\text{flüssig}} = -0,38 \cdot 10^{-6}$ auf. In der Schmelze ist die Abnahme des Diamagnetismus schwach und linear, der κ - T -Verlauf ist ungefähr parallel zu demjenigen zwischen 650° und 796° K .

Aus dem Temperaturgang zwischen 300° und 500° K ergibt sich ein m_n -Wert von ca. $0,018 m$, vorausgesetzt, dass der PAULI-LANDAU-Term der Suszeptibilität von quasi-freien Elektronen mit $g = -50$ für diese Temperaturabhängigkeit allein verantwortlich ist.

Das Maximum des Diamagnetismus für InSb bei 600° K entspricht vollkommen dem experimentellen Befund BOWERS. Mit wachsender Temperatur nimmt nämlich die Konzentration der *eigenleitenden* Elektronen n_i zu, bei 600° K erreicht n_i den Wert von ca. $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Diese Zahl ist gerade gleich der *Störstellenkonzentration*, für welche BOWERS und YAFET das Maximum des Diamagnetismus an gedopten Proben gefunden haben. Der Beitrag von eigenleitenden Löchern ist wegen der viel schwereren Löchermasse gegenüber demjenigen der eigenleitenden Elektronen vernachlässigbar.

Unsere Hochtemperaturmessung bei InAs weist ein ähnliches und sogar viel ausgeprägteres Verhalten nach. Das Maximum des Diamagnetismus tritt bei ca. 920° K auf. Bei dieser Temperatur beträgt die Konzentration der eigenleitenden Elektronen ca. $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, in befriedigender Übereinstimmung mit der entsprechenden *Störstellenkonzentration* nach GEIST. Die

Abnahme des Diamagnetismus zwischen ca. 1000° und 1180° K ist linear und verläuft ungefähr parallel zu dem Tieftemperaturast¹⁾ zwischen 300° und 550° K. Die neue Messung bestätigt übrigens genau unsere frühere^{1) 5)}, welche sich jedoch nur bis 800° K erstreckte.

Bei dieser Betrachtung wurde die Temperaturabhängigkeit der Gittersuszeptibilität nicht berücksichtigt. Darüber und ferner auch über das Verhalten beim Schmelzen von InSb, In und Sb werden wir in einer späteren Arbeit ausführlich berichten.

Literatur

- ¹⁾ G. BUSCH und R. KERN, *Helv. Phys. Acta* 32, 24 (1959).
Ferner: F. KNEUBÜHL, Diplomarbeit ETH, 1955 (unveröffentlicht).
- ²⁾ L. M. ROTH, B. LAX und S. ZWERDLING, *Phys. Rev.* 114, 90 (1959).
- ³⁾ R. BOWERS, *J. Phys. Chem. Solids* 8, 206 (1959).
- ⁴⁾ D. GEIST, *Z. Naturf.* 13a, 669 (1958).
- ⁵⁾ G. A. BUSCH, in *Halbleiter und Phosphore*, S. 158 (1958), herausgegeben von M. Schön und H. Welker, Verlag Vieweg & Sohn.
- ⁶⁾ D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, *Phys. Rev.* 99, 487 (1955).

Messung des Temperaturkoeffizienten von Kontaktpotentialen

von K. ANDRES

(Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich)

Es wurde eine Apparatur zur Messung des Kontaktpotentials zwischen zwei Metallen nach der Methode von KELVIN¹⁾ entwickelt, welche es gestattet, die Temperatur des einen Metalls gegenüber derjenigen des

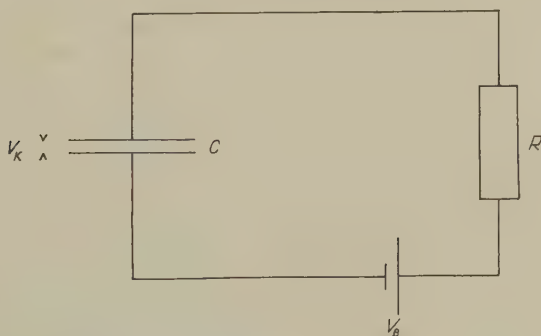


Fig. 1

Zur Kelvin'schen Methode der Kontaktpotentialmessung

anderen zu ändern und damit den Temperaturkoeffizienten der Elektronen-Austrittsarbeit zu messen. Es sind Messungen im Temperaturbereich zwischen 4° und 300° K möglich.

Das Kontaktpotential V_k (Fig. 1), das gleich ist der Differenz der über die beiden Kondensatorflächen gemittelten Austrittsarbeiten der beiden Metalle, wird mit einer Batteriespannung V_B kompensiert, so dass im Fall $V_B = -V_k$ eine Änderung der Kapazität C keinen Strom mehr im Kreis hervorruft. Haben die beiden Metalle (Kondensatorplatten) verschiedene Temperaturen, so überlagert sich dem Kontaktpotential eine Thermospannung, die bei der Messung des Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit zu berücksichtigen ist.

Figur 2 zeigt das Prinzipschema der Apparatur. Die Kondensatorplatte des Referenzmetalls (Gold) befindet sich auf Erdpotential und kann elektromagnetisch mit 80 Hz vibriert werden. Die Platte des zu messenden Metalls ist in thermischem Kontakt mit einem Wärmeaustauscher, dessen Temperatur mit einem Helium-Gasstrom variiert werden kann. Die beiden Platten lassen sich separieren und einzeln bedampfen. Zur

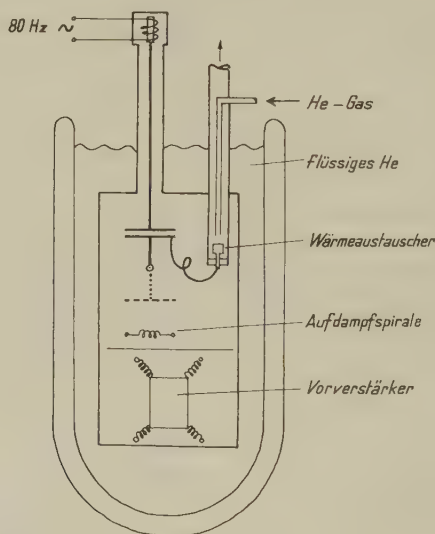


Fig. 2

Prinzipschema der Apparatur

Erreichung einer hohen Empfindlichkeit ist es günstig, wenn sich die erste Verstärkerstufe in der Nähe des Kondensators befindet, weshalb die letztere unmittelbar unterhalb des Kondensators angeordnet wurde. Das ganze System steht unter Vakuum und kann in einem Helium-Dewargefäß abgekühlt werden. Die Röhre der ersten Stufe (Tetrode Philips 4067) befindet sich in einem Metallzylinder, welcher an Federn antimikrophonisch aufgehängt ist; sie funktioniert bei 4°K ebensogut

wie bei Zimmertemperatur. Die Temperaturen der beiden Kondensatorplatten werden mit Kupfer-Konstantan Thermoelementen gemessen.

Messungen sind bis jetzt an Zinn durchgeführt worden. Die Oberflächen waren mechanisch poliert oder aufgedampft und stets für kurze oder längere Zeit dem Atmosphärendruck ausgesetzt. Figur 3 zeigt die Messungen. Die Tatsache, dass verschieden behandelte Oberflächen mit verschiedenen Austrittsarbeiten denselben Temperaturkoeffizienten zeigen, lässt vermuten, dass dieser Koeffizient nicht von der Art und Anzahl von an der Oberfläche adsorbierten Fremdmolekülen abhängt, und dass die

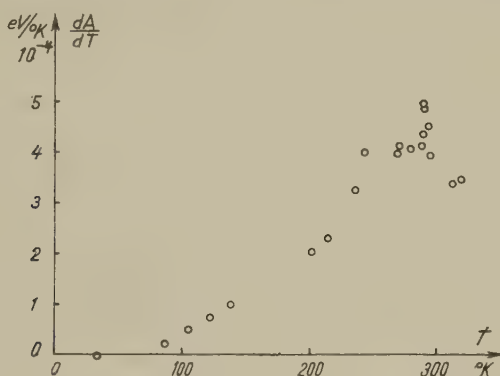


Fig. 3

Temperaturkoeffizient der Austrittsarbeit A von Zinn

chemische Zusammensetzung von Oberflächenschichten, die einmal dem Atmosphärendruck ausgesetzt waren, stets dieselbe ist. Es existieren in der Literatur keine andern solchen Messungen, so dass eine Vergleichsmöglichkeit fehlt. Theoretisch erwartet man nach Rechnungen von HERRING²⁾ für den Temperaturkoeffizienten etwa denselben Verlauf mit der Temperatur wie für den Ausdehnungskoeffizienten. Auch dadurch ergibt sich keine Vergleichsmöglichkeit, weil Messungen des Ausdehnungskoeffizienten von Zinn bei tiefen Temperaturen noch fehlen.

Das Vakuum in der Apparatur ist bei Zimmertemperatur zur Zeit nicht besser als $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, da die Metallteile nicht ausgeheizt werden können. Für Messungen an reinen, polykristallinen Metalloberflächen ist es nötig, ein Ultrahochvakuum zu erzeugen.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch einen Kredit aus dem Arbeitsbeschaffungsfonds des Bundes.

Literatur

- ¹⁾ W. A. ZISMAN, Rev. Sci. Instr. 3, 367 (1932).
- ²⁾ C. HERRING, Rev. Mod. Phys. 21, 2, 185 (1949).

Die Fermifläche von Aluminium

von B. LÜTHI

(Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik, ETH, Zürich)

HEINE¹⁾ und HARRISON²⁾ konstruierten ein Modell der Fermifläche von Al auf Grund einer Bandrechnung und unter Zuhilfenahme von experimentellen Daten des de-Haas-van-Alphen-Effekts, des anomalen Skineffekts und der Elektronen-spezifischen-Wärme. Heine's Rechnungen ergeben eine Fermifläche, die im wesentlichen aus kleinen Stücken um die Eckpunkte in der 1. Zone und aus scheibenförmigen Überlappungen in der 2. Zone über den Hexagonal- und den Quadratflächen besteht. Harrison hingegen nimmt die 1. Zone als voll an, in der 2. Zone hat er auch Überlappung über den Eckpunkten (was einer geschlossenen Fläche von ca. einem Loch pro Atom entspricht) und um die de-Haas-van-Alphen-Effekt-Daten zu erklären, lässt er eine geringe Überlappung in der 3. Zone zu. Damit gelangt er zu einem Modell, das dem für freie Elektronen sehr ähnlich ist.

Es sollen hier die galvanomagnetischen Effekte (magnetische Widerstandsänderung und Halleffekt) im Rahmen dieser beiden Modelle diskutiert werden. Um die Effekte quantitativ zu beschreiben, sollen analytische Ausdrücke für die Fermifläche angenommen werden, und zwar nur für die Fläche in der 2. Zone. Für das Heine-Modell nehmen wir abgeplattete Rotationsellipsoide über den Hexagonal- und den Quadratflächen an (mit ca. 1 Elektron pro Atom), während für das Harrison-Modell einfachheitshalber 3 sich durchdringende Rotationsellipsoide mit Achsen in den (100)-Richtungen genommen werden sollen.

Für die Berechnung der Effekte ist es am bequemsten den Leitfähigkeitstensor^{3) 4)}

$$\sigma_{ij} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int v_i(\varphi) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k} \int_0^\infty \frac{1}{\omega} v_j(\varphi + \varphi') e^{-\frac{\varphi'}{\omega\tau}} d\varphi' \quad (1)$$

zu verwenden (ω = Larmorfrequenz, v_i = Geschwindigkeitskomponente in i -Richtung, φ, φ' = Phasenvariable, welche die Bewegung des Elektrons längs seiner Bahn bestimmt, τ = Relaxationszeit). Mit Hilfe der neuen Variablen φ, E (Energie) und k_z (Komponente des \mathbf{k} -Vektors in Richtung des Magnetfeldes, lässt sich der Leitfähigkeitstensor und damit auch der Widerstandstensor für ein vorgegebenes Dispersionsgesetz $E(\mathbf{k})$ bequem berechnen*).

*) Diese Berechnungsmethode ist auch im Falle eines nichtentarteten Halbleiters anwendbar. Man kann damit die galvanomagnetischen Effekte bedeutend eleganter und übersichtlicher berechnen, als dies im Falle von Ge^{5) 6)} und Si⁷⁾ mit der konventionellen Lösungsmethode der Boltzmann-Gleichung geschehen ist.

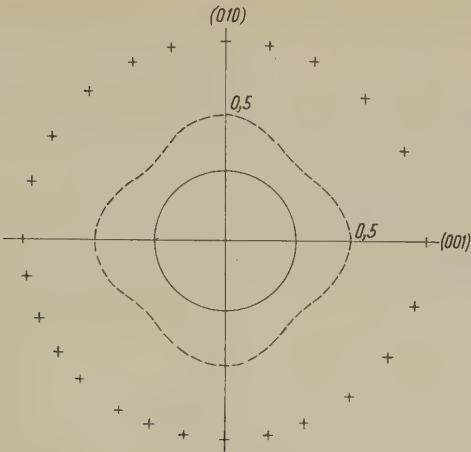


Fig. 1

Polardiagramm der transversalen magnetischen Widerstandsänderung $(\Delta\rho/\rho_0)_\perp$ mit Strom in (100)-Richtung

- + Experiment (10 kG, 0,3% Restwiderstand)
- Heine-Modell
- Harrison-Modell

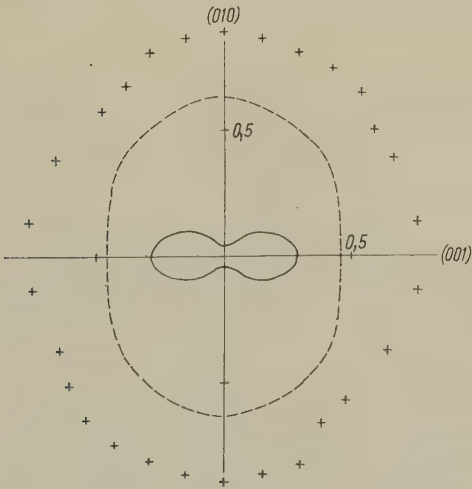


Fig. 2

Polardiagramm der transversalen magnetischen Widerstandsänderung $(\Delta\rho/\rho_0)_\perp$ mit Strom in (110)-Richtung

- + Experiment (10 kG, 0,3% Restwiderstand)
- Heine-Modell
- Harrison-Modell

Es wurden folgende Fälle experimentell bestimmt und theoretisch berechnet:

1. Die transversale und die longitudinale magnetische Widerstandsänderung $(\Delta\rho/\rho_0)_\perp$ resp. $(\Delta\rho/\rho_0)_\parallel$ von polykristallinem Aluminium für den asymptotischen Grenzfall $\omega\tau \rightarrow \infty$.

2. Polardiagramme der transversalen magnetischen Widerstandsänderung von Aluminiumeinkristallen mit Stromrichtung in (100)-Richtung (Fig. 1) und in (110)-Richtung (Fig. 2).

3. Hallkonstante von polykristallinem Aluminium in Funktion des Magnetfeldes (Fig. 3).

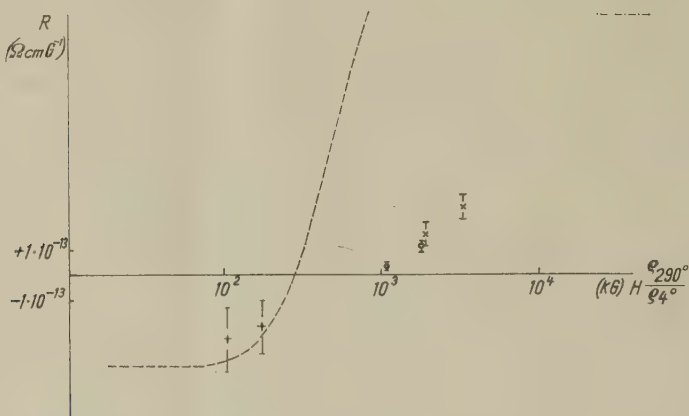


Fig. 3

Hallkonstante R (Restwiderstände: + 5,7%, o 0,6%, x 0,3%)

----- Messungen von Borovik

- · - · - · - R für 1 Loch pro Atom

Diskussion

1. Die magnetische Widerstandsänderung von polykristallinem Aluminium zeigt im transversalen und im longitudinalen Fall eine Sättigung in hohen Feldern⁹⁾, was der Annahme von nur geschlossenen Orbits in den beiden Modellen entspricht. Der asymptotische Wert von $(\Delta\rho/\rho_0)_\perp = 1,5$ und $(\Delta\rho/\rho_0)_\parallel = 0,6$ entspricht mindestens grössenordnungsmässig den berechneten Werten von 0,5 (HEINE), 0,3 (HARRISON) im transversalen und von 0,3 (HEINE), 0,1 (HARRISON) im longitudinalen Fall. (Durch Annahme einer etwas anisotroperen Energiefläche, besonders im Falle von HARRISON, liessen sich die berechneten Werte leicht erhöhen).

2. Die Polardiagramme der magnetischen Widerstandsänderung (Fig. 2 und 3) zeigen im grossen eine befriedigende Übereinstimmung der 2 Modelle mit den experimentellen Daten bezüglich der Anisotropie, wobei das Heine-Modell besser in der (110)-Richtung, das Harrison-Modell

besser in der (100)-Richtung abschneidet. Über die Grösse der Widerstandsänderung gilt das oben Gesagte. Auf Grund der magnetischen Widerstandsänderung lässt sich also nicht zwischen den beiden Modellen entscheiden.

3. Für den asymptotischen Grenzfall von hohen Feldern folgt aus Gleichung (1), dass die Hallkonstante R unabhängig von Feld und Streumechanismus zu $R = 1/(n_+ - n_-)$ *ec* wird, mit n_+ Anzahl der Löcher, n_- Anzahl der Elektronen. Dieses Resultat gilt übrigens allgemein für beliebige Formen der Energieflächen, solange nur geschlossene Bahnen existieren¹⁰). Die experimentellen Resultate zeigen, dass unsere Messungen dem vom Harrison-Modell erwarteten Wert von 1 Loch pro Atom zuzustreben scheinen (Borovik's Resultate⁸) streben einem Wert von ca. 0,1 Loch pro Atom zu), während das Modell von Heine 1 Elektron pro Atom voraussagt. Der Vorzeichenwechsel des Halleffektes verlangt zur Erklärung eine etwas grössere Überlappung der Fermifläche in die 3. Zone als dies beim Harrison Modell der Fall ist, will man nicht unwahrscheinlich kleine Streuwahrscheinlichkeiten oder effektive Masse in der 3. Zone annehmen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die galvanomagnetischen Effekte nur durch das Modell von Harrison befriedigend erklärt werden können, dass aber bei diesem die 3. Zone etwas mehr gefüllt sein muss.

Diese Arbeit wurde aus einem Arbeitsbeschaffungskredit des Bundes finanziell unterstützt.

Literatur

- 1) V. HEINE, *Proc. Roy. Soc. A* **240**, 340 (1956).
- 2) W. A. HARRISON, *Phys. Rev.* (im Druck).
- 3) W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **79**, 191 (1950).
- 4) R. G. CHAMBERS, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 458 (1952).
- 5) B. ABELES und S. MEIBOOM, *Phys. Rev.* **95**, 31 (1954).
- 6) M. SHIBUYA, *Phys. Rev.* **95**, 1385 (1954).
- 7) G. L. PEARSON und C. HERRING, *Physica* **20**, 975 (1954).
- 8) E. S. BOROVIK, *JETP* **23**, 83 (1952).
- 9) B. LÜTHI, *Helv. phys. Acta* (im Druck).
- 10) I. M. LIFSHITZ, M. IA. AZBEL' und M. I. KAGANOV *JETP* **31**, 63 (1956).

Untersuchungen von Alkalijodaten

von F. HERLACH, H. GRÄNICHNER und D. ITSCHNER
(Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Durch Untersuchung der Kernquadrupolresonanzen von Kaliumjodat (KJO_3) waren zwischen 20 und 300°C drei piezoelektrische Phasen verschiedener Symmetrie beobachtet worden¹). Die röntgenographischen Untersuchungen dieser Phasen wurden fortgesetzt und verfeinert. Die

Jodate des Rubidiums und Cäsiums besitzen perowskitähnliche Strukturen, jedoch wurden andere pseudokubische Deformationstypen gefunden als in der Literatur²⁾ angegeben sind.

Die ausführliche Arbeit wird in *Helv. Phys. Acta* erscheinen.

Literatur

- ¹⁾ F. HERLACH, H. GRÄNICHNER und D. ITSCHNER, *Arch. Sciences* 12, fasc. spéc. 182, (1959).
- ²⁾ I. NARAY-SZABO, *Műegyetemi Közlemények* 1 (1947).

Eine Röntgenkamera für sehr tiefe Temperaturen

VON H. GRÄNICHNER, U. HELG UND R. SCHÄR

(Physikalisches Institut der ETH, Zürich)

Nur sehr wenige, einigermaßen vielseitige Tieftemperatur-Röntgenkameras sind bisher in der Literatur beschrieben worden, welche Temperaturen von 100° K und tiefer zu erreichen gestatten. Die kältetechnischen

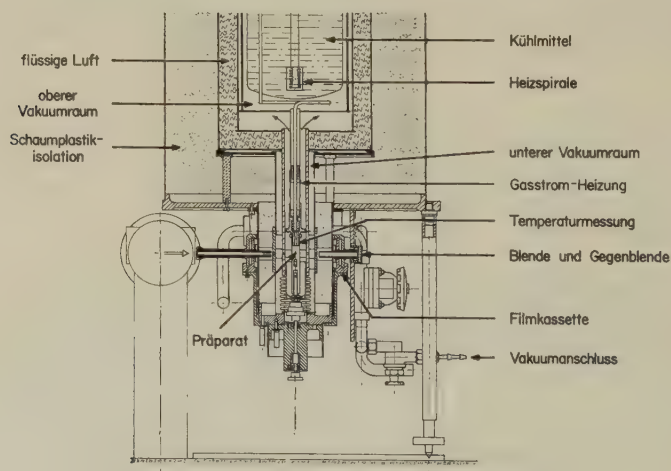


Fig. 1

Schnitt durch die untere Hälfte der Tieftemperatur-Röntgenkamera
(Masstab 1: 10)

Erfordernisse widersprechen weitgehend den Anforderungen für eine gute und präzise Röntgenoptik. Die Kameras sind deshalb stets auf den jeweiligen Verwendungszweck zugeschnitten. Beim Entwurf der nach-

folgend geschilderten Präzisionskamera wurde versucht, folgende Eigenschaften zu verwirklichen:

a) Erreichen jeden Temperaturwerts im Bereiche von Zimmertemperatur bis wenn möglich zur Temperatur des flüssigen Heliums.

b) Temperaturmessung und -konstanz absolut auf $\pm 2^\circ \text{K}$, relativ auf $\pm 0,2^\circ \text{K}$.

c) Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung bei guten Rückstrahlinterferenzen $\Delta a/a$ besser als $5 \cdot 10^{-5}$.

d) Präparate: Nichtmetalle in Form von Pulvern oder kleinen Einkristallen. Möglichkeit für exakte Orientierung und Zentrierung der Präparate.

Diese Anforderungen und die guten Erfahrungen mit der Kamera von JACCARD, KÄNZIG und PETER¹⁾ veranlassten uns, eine Zylinderkamera mit Gaskryostat zu bauen. Im Gegensatz zur Känzig-Kamera befindet sich das Kühlmittelgefäß *über* dem Präparat, wird das Gas des verdampften Kühlmittels zur Präparatkühlung verwendet (Eigengas-Kryostat) und wurde bei verbessertem Blendensystem der Kameradurchmesser auf 114,6 mm erhöht.

Das Kühlmittelgefäß von 3 Litern Inhalt ist seitlich und oben von je einem fl. Luftgefäß als Strahlungsschutz umgeben, welcher sich nach unten als Kupferrohr bis in den Präparatraum fortsetzt. Die Wärmeisolation des Kühlmittelgefäßes und des Präparatraumes gegen den Strahlungsschutzmantel wird durch je einen Vakuumraum erzielt. Der fl. Luftmantel ist durch Schaumpolystyrol isoliert. Das durch Verdampfung entstehende kalte Gas strömt in einem Cu-Rohr durch die Kühlflüssigkeit und dann durch einen Heizungs- und Temperaturmessteil am Präparat vorbei. Nach Umlenkung an einem dünnwandigen Plexiglasbecher kühlt es das innerste Fenster auf der Aussenseite und verlässt schliesslich die Kamera oben in einer Sammelleitung. Zur Temperaturmessung sind mehrere Kupfer-Konstantan-Thermoelemente und zwei Widerstandsthermometer eingebaut. Die Fenster für die Röntgenstrahlen bestehen aus 50μ dicken Mylar-Folien, welche mit Araldit aufgeklebt wurden. Es ist vorgesehen, das Fenster des Strahlungsschutzrohres durch dünnwandiges Beryllium zu ersetzen. Der Präparathalter und die Filmkassette werden von unten angeschraubt. Das Wechseln des Filmes kann deshalb unabhängig von der Temperatur des Präparates vorgenommen werden. Oberhalb des Kreuzschlittens besteht der Präparathalter aus einem ganz dünnwandigen Plexiglasröhrchen. Korrekturen der Präparat-Orientierung werden durch Verbiegen eines kurzen Cu-Drahtstückes zwischen Präparat und Plexiglasröhrchen erreicht.

Zahlreiche Versuche bei Zimmertemperatur und mit fl. Stickstoff als Kühlmittel zeigten, dass dank grosser Sorgfalt beim Aufbau der Blenden- und Gegenblendenteile tadellos schleierfreie Debye-Scherrer-Diagramme mit der angestrebten Genauigkeit gemäss c) erhalten werden. Am Vakuumteil und bezüglich der Führung des Kühlgases in Präparatnähe müssen zur Zeit noch Verbesserungen vorgenommen werden.

Literatur

- ¹⁾ JACCARD, KÄNZIG und PETER, *Helv. Phys. Acta* 26, 521 (1953).

Les paramètres cristallins et la densité du rubis

par J. P. JAN

(Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel)

Un article complet a été soumis en vue de publication

Mobilité électronique dans AgBr

par L. CHOLLET et J. ROSSEL

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

1. Introduction

Le problème de l'électron de conduction se mouvant lentement dans un cristal polaire présente un intérêt particulier car il ne peut pas être traité par les méthodes habituelles. On s'attend en effet à ce que l'électron interagisse fortement avec la composante longitudinale de la branche optique des vibrations du réseau. Lorsque l'électron se meut dans le cristal, son champ coulombien déplace les ions positifs et négatifs les uns par rapport aux autres. La polarisation ainsi produite réagit sur l'électron et modifie son état de mouvement. L'électron peut alors être considéré comme accompagné d'un nuage de phonons. Cet ensemble électron-phonons de polarisation est appelé polaron.

La théorie du polaron a été développée entre autres par LEE, LOW et PINES¹⁾, puis par LOW et PINES²⁾ qui considèrent le cas particulièrement intéressant du «couplage intermédiaire». Ils obtiennent l'expression suivante pour la mobilité:

$$\mu = f(\alpha) \frac{1}{2\alpha\omega_l} \frac{e}{m} \left(\frac{m}{m^*} \right)^3 e^{\Theta/T}$$

expression valable pour $T \ll \Theta$ et dans laquelle les symboles ont la signification suivante:

α = constante de couplage donnée par

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m_e}{2 \hbar \omega_l} \right)^{1/2} \frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon n^2} \left(\frac{m}{m_e} \right)^{1/2}$$

$f(\alpha)$ est une fonction qui varie lentement avec α et qui est voisine de 1. cf. 2)

m = masse effective de l'électron dans le champ statique du réseau cristallin.

m^* = masse effective du polaron.

ε = constante diélectrique statique.

n^2 = constante diélectrique à la limite des hautes fréquences.

$\Theta = \hbar \omega_l / k$ = température de Debye correspondant à la fréquence limite des vibrations longitudinales de la branche optique.

m_e = masse de l'électron libre.

m et m^* sont en outre reliés par la relation:

$$m^* = m (1 + \alpha/6)$$

Dans un précédent travail ALLEMAND et ROSSEL³⁾ ont mesuré la mobilité électronique dans AgBr et AgCl. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette recherche en utilisant une méthode plus raffinée, assurant une meilleure précision.

2. Méthode et résultats expérimentaux

Le principe de la mesure est le suivant: le cristal à étudier est placé dans un champ électrique. Une excitation β , γ ou X libère un certain nombre de charges électroniques à l'intérieur du cristal. Sous l'effet du champ électrique, ces charges se déplacent et produisent une impulsion de tension qui est amplifiée et observée sur l'écran de l'oscilloscope. Pour autant que l'impulsion ne soit pas déformée, son temps de montée t correspond au temps de déplacement des électrons. Connaissant le champ E appliqué à travers le cristal et la distance d parcourue par les électrons, on obtient la mobilité par la relation:

$$\mu = \frac{d}{t E}.$$

Nous avons utilisé une excitation par rayons X pulsés car elle présente plusieurs avantages par rapport à une excitation β ou γ . L'intensité du rayonnement peut être augmentée de manière à libérer un nombre de charges plus grand. De plus, les impulsions sont périodiques et superposables, ce qui est beaucoup plus favorable pour l'observation à l'oscillographe. D'autre part, en adaptant l'énergie du rayonnement, on limite sa pénétration à une dizaine de microns, profondeur négligeable par rapport aux 3 à 4 mm d'épaisseur du cristal. On évite ainsi de délicats calculs de correction, indispensables dans le cas d'une pénétration non négligeable. Cette méthode par contre pose le problème des états de surface.

En effet, une structure cristalline perturbée ou la présence d'impuretés chimiques en surface jouent le rôle de trappes à électrons, ou encore donne naissance à des centres de recombinaison. Or, les électrons trappés

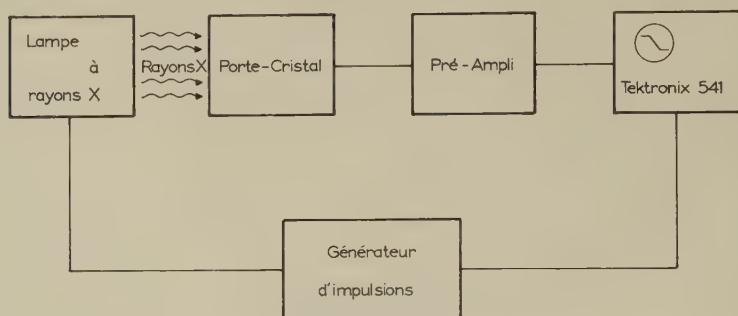


Fig. 1
Schéma de principe

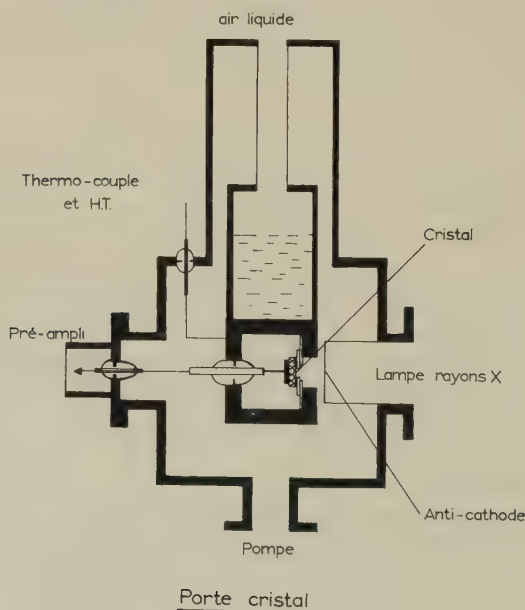


Fig. 2

créent un champ de polarisation, opposé au champ appliqué, et qui peut empêcher toute conduction. De plus, l'irradiation elle-même perturbe fortement la surface, ce qui nécessite de fréquents traitements par polissage et recuit.

Le schéma de principe est donné par la figure 1.

L'émission des rayons X est commandée par un générateur d'impulsions. Celui-ci synchronise le balayage de l'oscilloscope. Le cristal est placé dans un porte-cristal permettant les mesures à basse température.

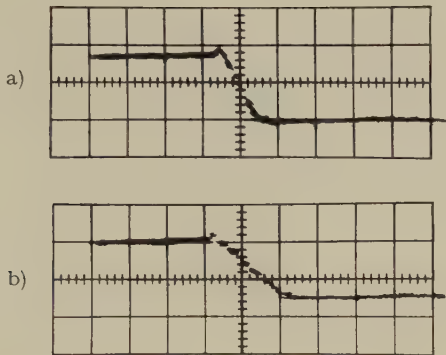


Fig. 3

Impulsions de conduction dans AgBr (Balayage $0,5 \mu\text{s cm}^{-1}$)

a) 112°K b) 172°K

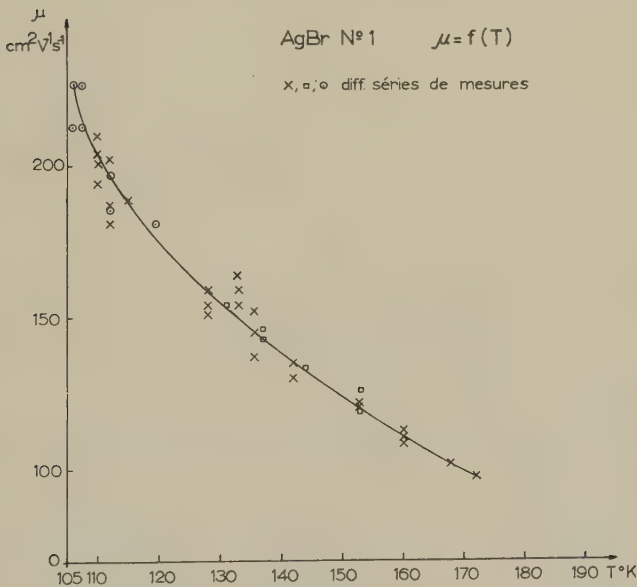


Fig. 4

Le préamplificateur a les caractéristiques suivantes: amplification 20 fois, bande passante de 1 kc à 14 Mc; le bruit à l'entrée est de 0,4 mV, ce qui permet un rapport signal-bruit de 15 à 20.

Le détail du porte-cristal est donné par la figure 2.

La figure 3 montre deux impulsions typiques.

On peut faire les remarques suivantes:

La linéarité des impulsions confirme un mouvement uniforme des électrons.

Le coude nettement marqué par lequel se termine l'impulsion prouve que les électrons atteignent l'électrode collectrice. Si on admettait un trappage uniforme dans tout le volume du cristal, l'impulsion aurait une allure du type: $(1 - \exp(-t/\tau))$. Cette allure a été effectivement observée dans le cas de cristaux de pureté insuffisante.

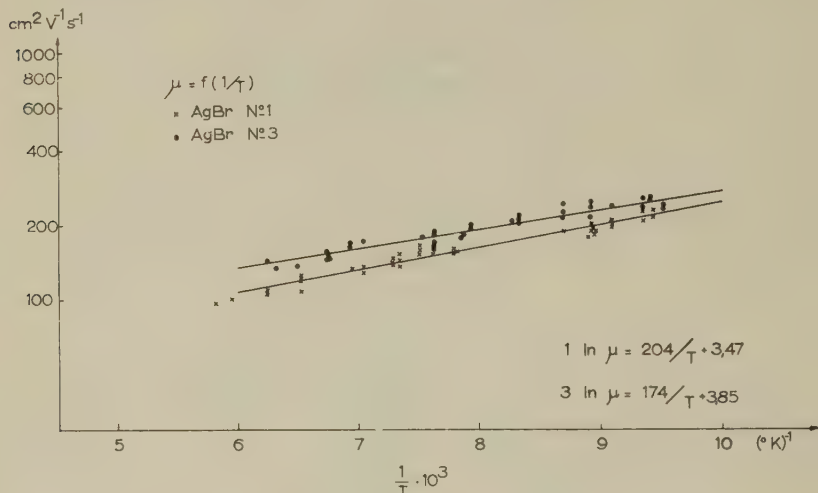


Fig. 5

La figure 4 montre, en échelle linéaire, la mobilité en fonction de la température. Les points correspondants aux trois séries de mesures différentes se recouvrent. Les erreurs sont de 1 à 2% sur la température et de 5 à 10% sur la mobilité.

La figure 5 donne, en échelle semi-logarithmique, la mobilité en fonction de $1/T$ pour les deux cristaux mesurés. Les coefficients des droites ont été calculés par les moindres carrés. Nous obtenons pour les deux cristaux les expressions:

$$\mu = 32 e^{\frac{204}{T}} \quad \mu = 47 e^{\frac{174}{T}} \quad (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}).$$

Nos résultats nous permettent de déterminer les masses m et m^* ainsi que la constante de couplage. On obtient pour les deux cristaux:

$$m = \begin{cases} 0,28 m_e \\ 0,23 m_e \end{cases} \quad m^* = \begin{cases} 0,38 m_e \\ 0,31 m_e \end{cases} \quad \alpha = \begin{cases} 2,1 \\ 2,1 \end{cases}.$$

La fonction $f(\alpha)$ pour $\alpha = 2,1$ vaut 1,1.

3. Discussion

Les valeurs de la mobilité obtenues pour les deux cristaux de provenances différentes étant cohérentes, nous pouvons affirmer avoir mesuré la mobilité microscopique. Ceci indique que, dans le domaine de température étudié, il n'y a pas lieu de tenir compte d'un effet de «multiple trapping» comme le propose BROWN⁴⁾.

La forme analytique de nos courbes correspond bien à celle prévue théoriquement. Ceci confirme l'hypothèse d'une interaction de l'électron avec la branche optique, et exclut, pour le domaine de température exploré, une interaction avec la branche acoustique qui conduirait à une loi en $T^{-3/2}$. D'autre part, au-dessus de 100° K, on n'observe aucun effet d'impuretés ionisées.

Les valeurs 204 et 174° K obtenues pour Θ sont satisfaisantes. Elles encadrent la valeur semi-théorique déduite des caractéristiques optiques de AgBr et qui est $\Theta = 195^\circ \text{K}$.

Les valeurs obtenues pour m étant respectivement (0,28 et 0,23) m_e ceci signifie que la masse effective de l'électron dans le champ statique du réseau n'est que le quart de la masse de l'électron libre. Sur ce point, nos résultats sont analogues à ceux de BROWN⁵⁾ pour AgCl.

Bibliographie

- 1) LEE, LOW et PINES, Phys. Rev. 90, 297 (1953).
- 2) LOW et PINES, Phys. Rev. 98, 414 (1955).
- 3) ALLEMAND et ROSSEL, Helv. Phys. Acta 27, 519 (1954).
- 4) BROWN, Phys. Rev. 113, 507 (1959).
- 5) BROWN, Phys. Rev. 108, 281 (1957); J. Phys. Chem. Solids 4, 206 (1958); Phys. Rev. 111, 462 (1958).

Spectre de luminescence de CsI

par D. CHAUVY et J. ROSSEL

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

1. Introduction

Le présent travail fait suite aux recherches que nous avons entreprises^{1) 2)} sur la luminescence des cristaux de CsI pur et qui ont établi l'existence d'une composante «froide» à déclin exponentiel rapide faiblement influencé par la température et d'une composante «chaude» seule décelable à température normale, à déclin plus lent et fortement dépendant de T .

L'étude globale de la première composante, comportant en fait deux raies spectrales voisines situées dans le proche UV, a montré qu'elle se

conformait à un modèle simple de centre luminescent caractérisé par deux barrières de potentiel E_1 (transition radiative) et E_2 (transition non radiative); ce modèle prédit un temps de déclin exponentiel de la forme

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} = s_1 e^{-E_1/kT} + s_2 e^{-E_2/kT} = k_1 + k_2$$

et un rendement $\eta = k_1/k_1 + k_2$ caractérisé par une loi de température telle que $\log(1/\eta - 1) = \text{fonct. linéaire de } 1/T$.

Les mesures de $\tau(T)$ et $\eta(T)$ ont conduit pour la composante froide au résultat $E_1 = 0$ et $E_2 = 5,5 \cdot 10^{-2}$ eV et ont montré par contre que la composante chaude s'écarte fortement de ce modèle par son comportement $\eta(T)$ très différent de celui prédit.

Nous présentons ici les résultats de la mesure de la distribution spectrale de la lumière émise par CsI pur et de l'étude du rendement $\eta(T)$ pour chacune des raies spectrales séparément.

2. Dispositif expérimental

Les mesures ont été faites d'une part sur des poudres et d'autre part sur deux types de monocristaux différents: les uns obtenus par précipitation en solution aqueuse (cristaux précipités), les autres par tirage à partir de la substance en poudre (cristaux fondus). Le matériel de base utilisé (poudre de CsI de grande pureté) provenait des British Drug Houses (BDH). Certains cristaux fondus nous ont été livrés par la Harshaw Co. Tous les cristaux fondus donnent des résultats identiques.

Le cristal, placé sous vide et pouvant être refroidi à la température de l'air liquide, est irradié par les rayons β de Sr^{90} (source mince de 40 mC). Un spectromètre Hilger à prisme de quartz de grande luminosité (ouverture $f/4$) analyse la lumière émise par le cristal et le spectre est enregistré en mesurant, après amplification, le courant d'un tube photomultiplicateur (RCA 1P28). Dans les conditions d'intensité lumineuse maximum le signal était de 10^{-9} A. environ (Largeur des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre: 1,5 mm; résolution de 64 Å/mm.)

3. Résultats

La figure 1 donne le spectre d'un cristal précipité caractérisé par une raie de 3550 Å et une raie de 3260 Å d'intensité comparable à basse température et constituant ensemble la composante «froide». La figure 2 indique le spectre d'un cristal fondu comportant une raie à 3470 Å et une autre raie beaucoup moins intense, constituant la composante lumineuse «chaude», et située pour les températures inférieures vers 4370 Å.

Ces enregistrements effectués pour différentes températures permettent, après intégration graphique, de tracer les courbes de l'intensité de chaque raie en fonction de la température. Ces résultats sont donnés dans la

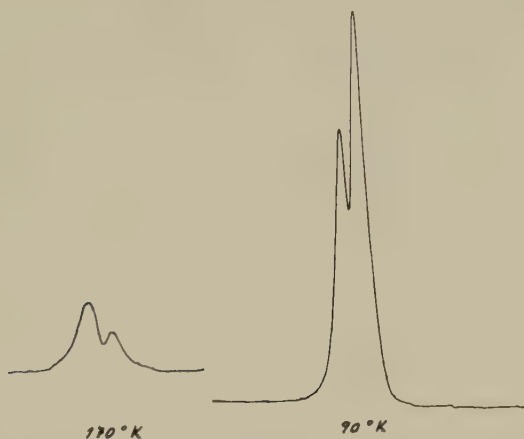


Fig. 1

Cristal précipité; composante «froide»: raie de droite à 3550 Å, raie de gauche à 3260 Å

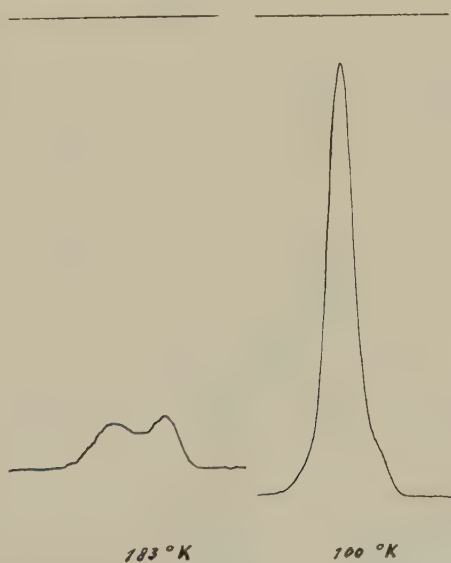


Fig. 2

Cristal fondu; maximum principal pour 100° K à 3470 Å

figure 3 (I en unités arbitraires). L'erreur introduite par la réponse spectrale du photomultiplicateur est inférieure à 3%. La figure 4 montre la

variation de la quantité $\log (1/\eta - 1)$ en fonction de $1/T$. (Le rendement $\eta = I/I_{\max}$ est obtenu par extrapolation de la courbe d'intensité vers les basses températures.)

Ces mesures conduisent aux remarques suivantes:

a) La raie 3470 Å dans le cristal fondu et la raie 3550 Å dans le cristal précipité semblent correspondre à la même transition. En effet, elles se

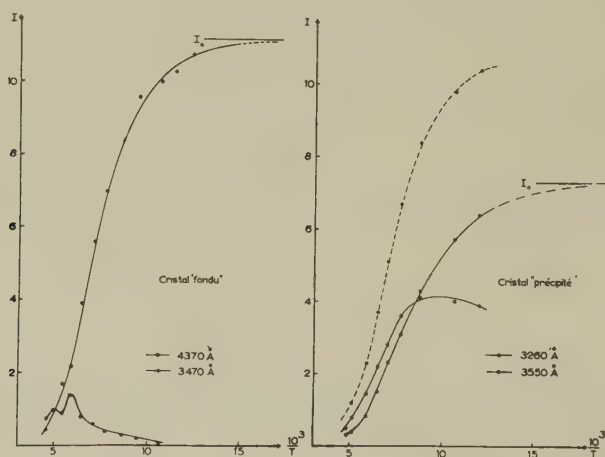


Fig. 3

La courbe en pointillés donne la somme des deux composantes du cristal «précipité»

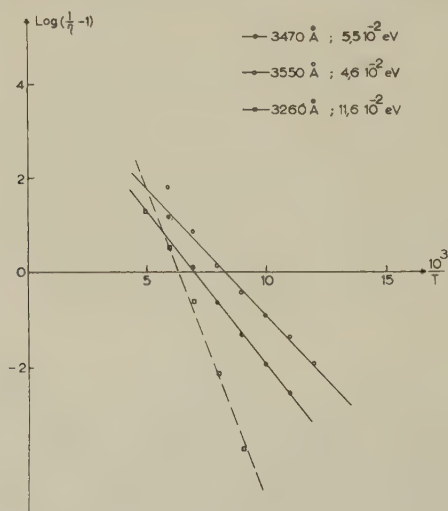


Fig. 4

L'énergie indiquée pour chacune des 3 composantes représente la valeur de $\Delta E = E_2 - E_1$ (pente de la droite)

comportent conformément au modèle et de façon identique en fonction de la température. La petite différence observée sur les longueurs d'onde et sur les valeurs de $\Delta E = E_2 - E_1$ peut être attribuée à la présence de la composante 4370 Å. Notons de plus que, pour un cristal fondu, l'augmentation de température produit un glissement des raies vers les petites longueurs d'onde. Ce glissement est de 650 Å pour la raie 3470 Å et de 300 Å pour la raie 4370 Å entre 80 et 200° K. Un tel déplacement des raies n'est pas observé dans le cas d'un cristal précipité.

b) La raie 3260 Å présente dans un cristal précipité se conforme au modèle, du moins dans un intervalle de température compris entre 100 et 200° K. Remarquons au sujet de cette raie l'observation intéressante suivante: les poudres de départ présentent des spectres dont elle est absente et qui sont identiques à ceux des cristaux fondus; après dissolution dans l'eau et recristallisation les spectres des poudres comportent la raie en question et sont analogues à ceux des cristaux précipités.

c) La raie 4370 Å qui peut être identifiée à la composante chaude mentionnée plus haut n'obéit pas au modèle. Son intensité augmente avec la température puis diminue, conformément aux mesures approximatives antérieures.

4. Conclusions

Les observations concernant les conditions d'apparition des différentes raies, les provenances diverses du matériel de départ et les analyses spectroscopiques des cristaux et poudres utilisés (impuretés en concentration inférieure à 10^{-6}) confirment l'hypothèse déjà avancée²⁾ que les centres luminescents en question sont liés à des défauts cristallins et non à des impuretés chimiques.

La raie voisine de 3500 Å semble correspondre à un mécanisme de transport d'énergie et de désexcitation caractéristique du réseau de base et plus ou moins indépendant de ses imperfections.

La raie de 3260 Å qui constitue avec la précédente la composante froide est probablement liée à un mécanisme apparenté au premier mais beaucoup plus sensible aux défauts du cristal.

Ces indications ne sont pas contraires à l'hypothèse avancée²⁾ d'une recombinaison d'excitons dégénérés et trappés dans le cristal.

La composante chaude constituée par la raie située au voisinage de 4370 Å est produite par des imperfections d'un autre type introduites par traitement thermique et absentes du cristal tiré de la solution.

Nous projetons d'autres investigations pour mieux préciser la nature des transitions observées et des mécanismes qui les produisent.

Bibliographie

- ¹⁾ J. BONANOMI et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 25, 725 (1952).
- ²⁾ H. ENZ et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 31, 25 (1958).

Koerzitivkraft reiner, im Höchstvakuum aufgedampfter Eisenschichten

VON R. JAGGI und C. SCHÜLER
(IBM-Forschungslaboratorium Zürich)

Die Magnetisierungsprozesse in polykristallinen Ferromagneten sind wegen ihrer Kompliziertheit nur teilweise verstanden. Es wurde schon häufig versucht, die auftretenden Probleme mit der Methode der dünnen Schichten zu lösen¹⁾. Bisher wurden die Schichten durch Elektrolyse, Kathodenzerstäubung oder durch Aufdampfen in technischem Vakuum hergestellt. Bei diesen Verfahren findet aber ein unkontrollierbarer Einbau von Verunreinigungen in die Proben statt, was meist eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zur Folge hat. Um bessere Bedingungen zu schaffen, scheint uns das Aufdampfen sorgfältig gereinigter Substanzen im Ultrahochvakuum ein vielversprechender Weg zu sein.

Wir haben eine Anlage aus Hartglas entwickelt, in der nach mehrmaligem Ausheizen aller Glas- und Metallteile ein statisches Grundvakuum mit einem Totaldruck $< 10^{-9}$ Torr im abgeschlossenen Verdampfungsgefäß erreicht wird. Als Verdampfungsquelle verwenden wir einen spektralreinen Eisendraht, der durch Wasserstoffglühung von restlichem Kohlenstoff befreit ist; er wird durch Stromdurchgang geheizt. Während des Aufdampfens beträgt der Druck einige 10^{-9} Torr, die Aufdampfgeschwindigkeit ist in der Größenordnung 1 Atomlage pro Sekunde, als Auffänger dienen Hartglasplättchen.

Die Schichtdicken bestimmen wir aus der Sättigungsmagnetisierung und zur Kontrolle interferometrisch nach Tolansky. Die Messungen führen wir vorläufig in Luft sofort nach dem Herausnehmen aus dem Vakuum durch. Unsere Eisenschichten sind während Wochen stabil; die Reproduzierbarkeit der aus verschiedenen Aufdampfungen erhaltenen Resultate ist relativ gut.

Das magnetische Verhalten unserer Schichten beobachten wir bei 50 Hz unter Verwendung eines empfindlichen Integrierverstärkers auf dem Schirm eines Kathodenstrahloszillographen²⁾. Die Hystereseschleifen haben das übliche Aussehen. Das unintegrierte Signal zeigt Barkhausen-Sprünge bei allen Schichtdicken zwischen 100 Å und 1300 Å.

Die Koerzitivkraft der bei Zimmertemperatur aufgedampften Filme beträgt ca. 30 Oe für 100 Å Schichtdicke, sie durchläuft ein Maximum von über 100 Oe zwischen 400 Å und 600 Å und erreicht 60 Oe bei 1000 Å. Filme, die bei 150°C kondensiert wurden, besitzen wesentlich kleinere Werte der Koerzitivkraft (z. B. 10 Oe bei 250 Å), ebenso ist das Maximum weniger stark ausgeprägt.

Zusätzlich wurde die Kristallitgrösse unserer Eisenfilme im Elektronenmikroskop geprüft. Sie beträgt ca. 200–300 Å bzw. ca. 400–500 Å für

die bei 20°C bzw. 150°C aufgedampften Filme von 400 Å Schichtdicke. Weiter haben wir die Domänenstruktur mit Hilfe des magnetooptischen Kerr-Effekts und der Bitterstreifenmethode betrachtet. Wir sehen eine komplizierte Struktur von Domänen, deren Abmessungen die Grössenordnung 10^{-3} cm haben; eine Domäne umfasst also sehr viele Kristallite. Wir müssen demnach zwischen den einzelnen Kristalliten unserer im Höchstvakuum aufgedampften Filme eine starke Kopplung annehmen. Das von REIMER³⁾ angeführte Eindomänenverhalten von Eischichten beobachten wir bei unseren Filmen mit Schichtdicken über 100 Å nicht.

Es sind Experimente im Gange, bei denen wir während des Aufdampfens die magnetischen und strukturellen Eigenschaften von Filmen als Funktion der Schichtdicke und der Temperatur direkt im Höchstvakuum untersuchen. Weiter studieren wir die Möglichkeit, durch kontrollierten Gaseinbau die Kopplung zwischen den Kristalliten zu ändern.

Literatur

- ¹⁾ Zusammenfassende Darstellung bei H. MAYER, Physik dünner Schichten, Teil II, Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart, 1955.
- ²⁾ H. J. OGUEY, *Helv. Phys. Acta* 32, 487 (1959), folgende Publikation.
- ³⁾ L. REIMER, *Z. Physik* 148, 527 (1957).

La mesure de flux très faibles dans les couches magnétiques minces

par H. J. OGUEY

(Laboratoire de Recherche IBM, Zurich)

L'étude des propriétés magnétiques de couches métalliques très minces nécessite une technique de mesure qui diffère considérablement des techniques habituelles. Cela est dû à la forme particulière des échantillons à étudier, qui se composent en général d'une lame de verre d'un cm² de surface ou moins, recouverte d'une couche de métal magnétique d'épaisseur très faible (une centaine à quelques milliers d'Å). Les énergies à mesurer sont également très faibles (10^{-9} à 10^{-11} joule).

Dans une installation destinée à la mesure du cycle d'aimantation¹⁾ l'étalonnage du champ et du flux dans l'échantillon sont faciles à déterminer en première approximation. Toutefois, diverses causes d'erreurs et d'inexactitudes existent, que nous allons brièvement examiner ici.

Une première cause d'erreur concerne la mesure du champ; elle est due au fait que les lignes de flux se ferment par un trajet dans l'air. Il se produit un champ démagnétisant, qui est heureusement négligeable ici, à cause du rapport très faible entre l'épaisseur et la longueur de l'échantillon.

Une seconde cause d'erreur beaucoup plus importante concerne la mesure du flux dans la couche mince; elle provient de la grande dimension de la bobine de mesure, par rapport à celle de la couche magnétique mince. En conséquence, le flux mesuré par la bobine est différent du flux qui parcourt l'échantillon.

Il s'agit d'abord de connaître quelle proportion du flux dans la couche est mesurée par la bobine. La figure 1 montre par exemple une couche magnétique rectangulaire située dans un plan xz , et dont les pôles sont parallèles à l'axe z . Un fil rectiligne très long situé en x, y et se refermant très loin de la couche, embrasse un flux dont le rapport au flux dans la couche est φ . Les lignes $\varphi = \text{const.}$ sont indiquées sur la figure 1; ce sont des cercles passant tous par les pôles magnétiques. Lorsqu'on connaît cette répartition du flux on peut calibrer la bobine de mesure.

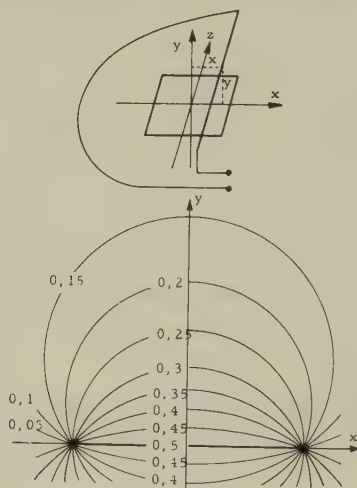


Fig. 1

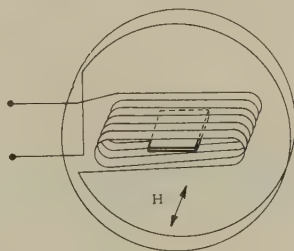
Répartition du flux autour d'une couche magnétique rectangulaire

En plus du flux dans l'échantillon à mesurer, la bobine de mesure est parcourue par un flux parasite qui peut être très important. La figure 2 montre deux procédés qui se sont avérés très efficaces pour l'élimination de ce flux parasite.

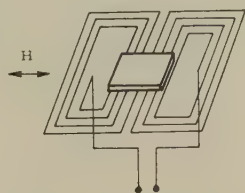
En haut, la bobine de mesure est en série avec une bobine de compensation de grand diamètre. Le flux dans l'air induit dans ces deux bobines des tensions en opposition de phase qui s'éliminent l'une l'autre, tandis que seule la bobine de mesure est parcourue par le flux dans la couche. La figure du bas montre un arrangement plat dans lequel seule la moitié inférieure du flux dans l'échantillon est mesurée, mais par contre aucun

flux parasite. L'espace situé au-dessus de la couche reste libre et permet de mesurer le cycle d'aimantation pendant la formation de la couche par évaporation, ou en même temps qu'une observation optique. Ces deux systèmes sont également bien compensés contre les champs parasites de 50 périodes.

En plus de la tension parasite provoquée par le flux dans l'air, c'est-à-dire par un couplage inductif entre les bobines de champ et le circuit de



Bobine de mesure cylindrique et compensation du flux dans l'air



Bobine de mesure plate

Fig. 2

Bobines de mesure

mesure, on observe souvent d'autres sortes de tensions parasites qui sont dues à d'autres sortes de couplages entre ces deux circuits. Elles jouent un rôle d'autant plus grand que le flux à mesurer est plus faible. Les principaux couplages possibles sont le couplage ohmique, le couplage inductif déjà mentionné, le couplage inductif retardé par des courants induits au voisinage de la bobine de mesure, et le couplage capacitif. On peut s'assurer facilement que les tensions parasites correspondantes sont proportionnelles respectivement à H , \dot{H} , \ddot{H} et \dddot{H} . L'élimination de ces couplages ne présente pas de difficulté lorsqu'on en connaît la nature. L'emploi d'un champ alternatif sinusoïdal simplifie la compensation de toutes les tensions parasites, par le fait qu'elles sont alors également des sinusoïdes de même période.

De plus, on observe une tension aléatoire, le bruit de fond. Une première source de bruit thermique est la bobine de mesure. Le rapport signal/bruit après intégration dépend d'un grand nombre de facteurs,

mais, dans tous les cas, il passe par un maximum lorsque la section de la bobine de mesure possède une certaine forme, indiquée par la figure 3. La forme de cette section est caractérisée par le fait que les spires intérieures sont aussi proches que possible de la couche magnétique, et que les spires extérieures sont limitées par la ligne sur laquelle le rapport du flux mesuré au flux dans la couche est constant, et égal à environ 0,4.

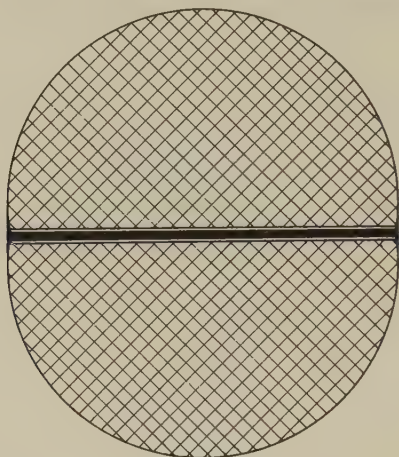


Fig. 3

Section de la bobine de mesure donnant le meilleur rapport signal/bruit

Pour limiter au minimum l'effet de bruit de fond, il faut ensuite considérer ce qu'on appelle le facteur de bruit (noise figure, Rauschzahl) de l'amplificateur, dont la théorie est connue, et la fonction de transfert du circuit intégrateur. Le rôle de l'intégrateur est de transmettre fidèlement chaque composante de Fourier du signal et de transmettre aussi peu que possible les signaux situés dans d'autres domaines de fréquence. A ce propos remarquons qu'il n'existe pas de limite de sensibilité bien définie à une telle installation. Le signal est périodique, et son spectre de Fourier est un spectre de lignes, tandis que le bruit de fond est de nature statistique et son spectre est continu. En conséquence, des filtres complexes ou des procédés spéciaux tels que la corrélation permettent d'observer des flux aussi faibles que l'on veut.

Une installation de mesure du cycle d'aimantation a été réalisée dans notre laboratoire. Sa sensibilité théorique, en admettant que la bobine de mesure soit la seule source de bruit, est telle que l'on devrait pouvoir détecter un flux de l'ordre de $5 \cdot 10^{-14}$ Vs pour une fréquence de 500 Hz. Pratiquement, le bruit de l'amplificateur limite cette valeur à $2 \cdot 10^{-12}$ Vs. Un tel flux est produit, par exemple, par une couche de fer pur dont la section est de 10^{-6} mm².

Bibliographie

- ¹⁾ E. C. CRITTENDEN, JR., A. A. HUDIMAC, and R. I. STROUGH, Magnetization Hysteresis Loop Tracer for Long Specimens of Extremely Small Cross Section, *Rev. Sci. Instr.* 22, 12 (1951), pp. 872-877.

Evidence of 'phonon drag' in aluminium between 2 and 90 K

par A. R. DE VROOMEN (Kammerling Onnes Lab.)

Aucun manuscrit n'a été reçu

Optical Inversion of the Joshi Effect

by M. VENUGOPALAN

(Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras, India)

Introduction

The positive Joshi effect $+\Delta i$, the photoincrease of the current i through gases and vapours under electrical excitation reversibly inverts, at constant light intensity I and frequency ν , to the negative Joshi effect $-\Delta i$, the photosuppression of i at an inversion potential V_i^{I1}). The author²⁾³⁾ has reported recently that this inversion on 'ageing' under, or/and in the absence of, continued exposure to discharge occurs in the potential range $V_m - V_i^I$, where V_m is the minimum threshold potential for the onset of the self-maintained discharge and V_i^I the inversion potential for minimum I , ν and 'ageing' for the occurrence of $\pm \Delta i$. The present paper reports the reversible inversion $+\Delta i \leftrightarrow -\Delta i$, at constant applied potential V , with I and ν and suggests a possible mechanism for the inversion on the basis of the author's theory¹⁾.

Experimental

The general experimental arrangement for measuring $\pm \Delta i$ is shown in Figure 1. A series of experiments was carried out with a chlorine filled ozoniser ($p_{Cl_2} = 120$ mm Hg at 30°C) which was excited by A. C. potentials of 50 cycles/sec. obtained from the A. C. mains and stepped up with a H. T. transformer (1:267). The discharge current in darkness i_D and when exposed to light i_L , from a 220 volts 200 watts incandescent (glass) lamp, in arbitrary units of the galvanometer scale deflections, were measured using a germanium crystal (1 N 34 Sylvania) along with galvanometer as the current detector. At constant applied V in the range $V_m - V_i^I$, the changes in i_D for various light intensities (at constant ν) and for various ν (at constant I) observed.

Results

The potential variation of $\pm \Delta i$ at constant I and ν is shown in Figure 2, whereas the light intensity (I) and frequency (ν) inversion of $\pm \Delta i$ is shown in Figure 3. It would appear that $+\Delta i$ initially increases almost linearly with I to a maximum, rapidly diminishes thereafter and inverts

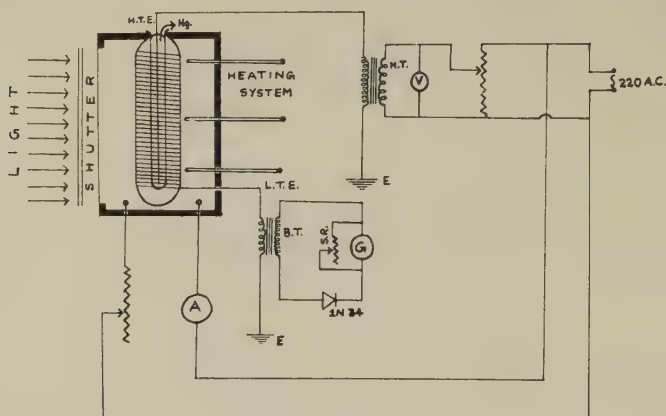


Fig. 1

Circuit diagram of the experimental arrangement for measuring Joshi effect

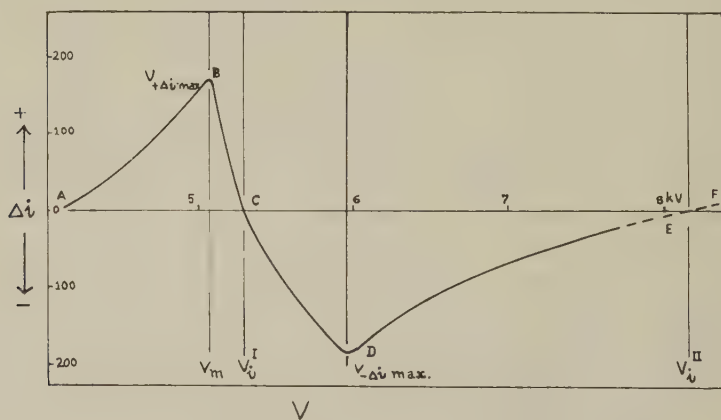


Fig. 2

Potential Variation of the Joshi effect at constant Intensity and Frequency of External Radiation

to $-\Delta i$, which increases with I , first rapidly and then slowly. Similarly at constant I , the transition $+\Delta i$ to $-\Delta i$ due to changes in ν has been observed; in this last, $+\Delta i$ initially increases with ν and then decreases and reverses to $-\Delta i$ which increases gradually, the inversion being

almost linear. The inversion potential V_i^I has been found to decrease gradually with an increase in I or/and ν . This last is evident from Figure 4 which shows the light intensity and frequency dependence of $\pm \Delta i - V$ characteristics.

Further the intensity variation of $\pm \Delta i$ is more pronounced at small than at large I (vide Fig. 3). At $V > V_{+\Delta i \max.} (= V_i^I)$, both $+\Delta i$ and $-\Delta i$ cooccur, as is evident from the current oscillograms in dark and in

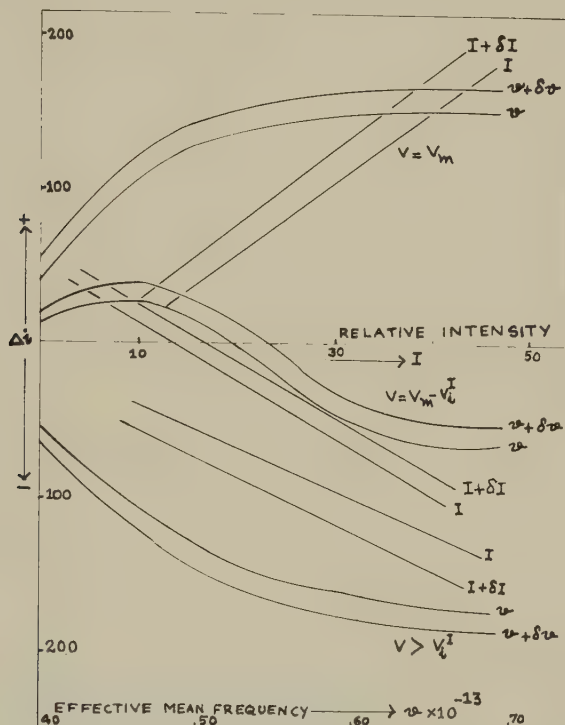


Fig. 3

Light Intensity and Frequency Inversion of the Joshi effect

light given in Fig. 5. The diminution, therefore, in $+\Delta i$ above $V_{+\Delta i \max.}$ is due to an increase in the accompanying $-\Delta i$. At V_i^I , $\pm \Delta i = 0$, since $+\Delta i = -\Delta i$. Further $-\Delta i$ increases progressively with I ; this leads to the conclusion that for inversion at large I , $+\Delta i$ must increase proportionately, which can result only through a diminution in V towards $V_{+\Delta i \max.}$ and therefore in V_i^I . However, at large I , the diminution in V_i^I is non-appreciable. This is due to the fact that the increase in $-\Delta i$ at large I is less pronounced. Similarly since $-\Delta i$ increases with, ν inversion at large ν should be associated with a proportionate increase in $+\Delta i$.

Discussion

The diminution of V_i^I with an increase in I or/and ν is in accord with Joshi's theory⁴⁾ and significant for the mechanism of the effect.

The Joshi Theory⁴⁾

This contemplates (a) formation under discharge of an adsorption-like electrode layer consisting of excited particles and ions and (b) characterised by a low work function Φ ; (c) light releases electrons from this layer; (d) they are captured by the particles, whose electron affinity is enhanced by excitation under discharge to form negative ions (e) determined by the probability factor p/E (where p is the gas pressure and E , the applied electrical field); (f) the current decrease $-\Delta i$ is a space charge effect due to the formation of slow moving negative ions and also their much smaller ionizing efficiency compared with free electrons; (g) uncaptured photoelectrons and others, produced by their impact ionization under E , cause the positive effect $+\Delta i$ observed at low (and less often at large) V , which disfavour electron capture.

Based on the above theory, the author¹⁾ derived a possible mechanism for the potential inversion of $\pm \Delta i$ at otherwise constant conditions by considering in detail

- (i) the nature of the surface adsorbed gas layer on the electrodes;
- (ii) the cooccurrence of $+\Delta i$ and $-\Delta i$, i.e. the existence of an intrinsic ($+\Delta i$) and intrinsic ($-\Delta i$) and their coexistence at or/and above V_m and
- (iii) the probability of negative ion formation and its stability.

Mechanism of the Potential Inversion¹⁾

On this mechanism of the author¹⁾ the initial $+\Delta i$ at $V < V_m$ and its enhancement with $V \nearrow V_m$ are due to electrons released by the external light from the physically adsorbed gas layer on the instantaneous cathode of surface work function Φ reduced to Φ' by the field E . MOHANTY⁵⁾ has shown that

$$+\Delta i = A \exp. \left(\frac{e\sqrt{E}}{kT} \right)$$

where A is a constant, e the electron charge, k the gas constant per molecule and T the absolute temperature. The space accumulation of negative ions over this V range is negligible⁶⁾.

JOSHI⁷⁾ has shown that chemical or/and physico-chemical reactions under discharge occur only at or above V_m . Also at and above V_m , the surface of the dielectric electrode acquires a markedly low Φ , due to a clean up of the van der Waals' layer and development, involving adsorption or/and desorption, of a chemisorbed layer, due to electrical activation caused by, and dependent on the magnitude of, the potential applied

to the electrode surface and high photoelectron activity due to an electron residuum from the antecedent half cycle. The largely enhanced emission by the external light, and space accumulation of negative ions formed from attachment of the (slower of the) photoelectrons leads to incipience of intrinsic $(-\Delta i)$ due to inhibition of secondary electron liberation by γ positive ion impact⁸⁾ and by the $\eta\Theta g$ photons⁹⁾ generated in the gas.

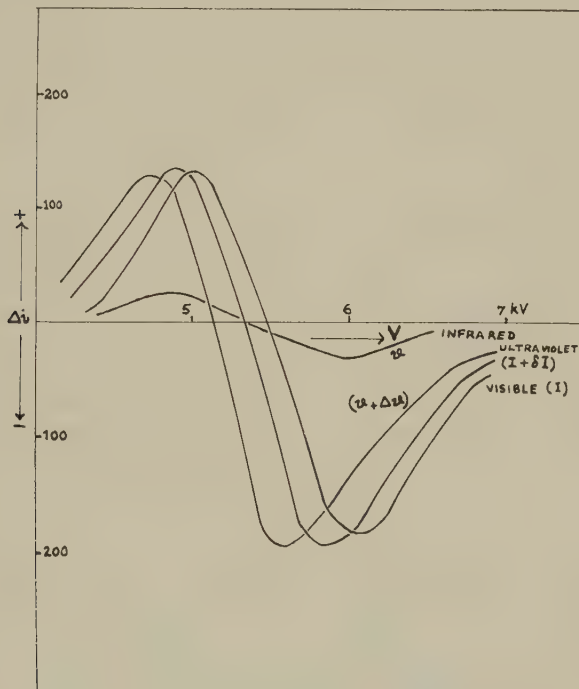


Fig. 4
Intensity and Frequency Dependence of $\pm \Delta i$ - V characteristics

High velocity photoelectrons which escape attachment and cross the barrier (of negative ions), and their multiples formed by impact ionisation cause intrinsic $(+\Delta i)$. The cooccurrence of $(+\Delta i)$ and $(-\Delta i)$ detectable oscillographically follows.

Beyond V_m , increase in emission due to field reduction of the surface work function Φ enhances space charge, and therefore $(-\Delta i)$. Observed diminution in $+\Delta i$ originates in the above, and also in a like change in the number of photoelectrons crossing the barrier. At V_i^I , $(+\Delta i) = (-\Delta i)$ and therefore $\pm \Delta i = 0$. The initial increase of $-\Delta i$ above V_i^I follows as well from the above considerations. The decrease in attachment probability $P = f(p/E)$, leads to subsequent diminution of $(-\Delta i)$,

through attenuation of the space charge at large V . Increase in the associated $(+\Delta i)$ is a contributory factor, and above V_i^{II} causes the observed $+\Delta i$ (vide Fig. 2).

Mechanism of the Optical Inversion

The optical inversion of the Joshi effect would follow as a direct consequence of the above mechanism of the potential inversion as applied to the frequency and light intensity dependence of $\pm\Delta i$, at constant applied V ; this is also self-evident from Figure 4 which shows the light

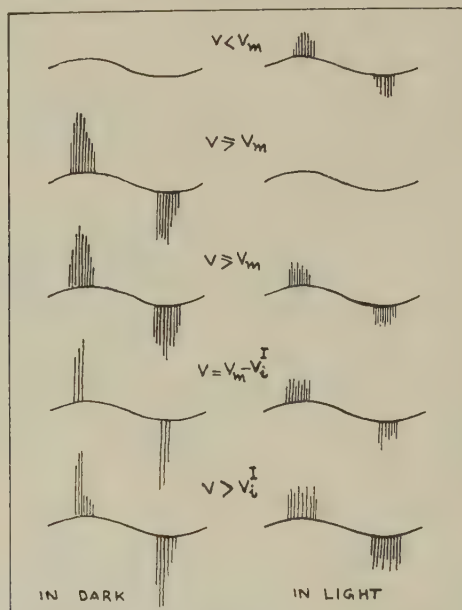


Fig. 5

Cooccurrence of the Positive and Negative Joshi effect

intensity and frequency dependence of $\pm\Delta i - V$ characteristics. It is further of interest that $+\Delta i$ below V_m and $-\Delta i$ above V_i^I increase progressively with I , first rapidly and then slowly each tending towards a stationary maximum (vide Fig. 3) and approximately linear with ν (vide Fig. 3). The change $+\Delta i$ to $-\Delta i$ with I and ν of the irradiating light (vide Figs. 3 and 4), takes place only above V_m , in the potential range $V_m - V_i^I$ and is conditioned, therefore, by the creation at the instantaneous cathode of a strong photoelectron source. The photoemission is small however, at low values of I ; the number of negative ions formed is consequently small. The density of the space charge of negative ions accumulated in the discharge, and the potential distribution are not altered to any appreciable extent. The primary emission, in consequence, is en-

hanced in proportion to I , as in the classical metal-in-vacuum photoelectric effect¹⁰), and also the number of uncaptured electrons resulting in a similar variation in the current in light i_L , and the current in dark i_D being constant, results in $+\Delta i$. The negative space charge, also proportional to the primary emission, increases likewise with I , and at a certain value of I ($= I_c$) corresponding to the peak in the $+\Delta i - I$ curve and determined by E (vide Fig. 3), the opposing electrostatic field, attains a value sufficient to inhibit electron emission due to the external light, and also that due to the discharge sustaining γ and $\eta\theta g$ processes⁸⁾⁹⁾. This constitutes the incipience of $(-\Delta i)$ with increase in I . The increase is, however, not linear, but is characterised by a progressive diminution in $d(-\Delta i)/dI$ towards zero. The above tendency to saturation has been attributed by MOHANTY¹¹⁾ to a decrease in the quantum efficiency of the photoelectronic emission process due to augmentation in the negative space charge. Simultaneous progressive diminution in $(+\Delta i)$ follows from a like change in the number of photoelectrons which cross the barrier (of negative ions). The observed resultant $+\Delta i$ therefore decreases. The effect is zero at the inversion intensity I_i , since $(+\Delta i) = (-\Delta i)$ and is increasingly negative afterwards.

The photoemission is zero at and below a threshold frequency ν_0 and increases with ν ($> \nu_0$). The velocity spectrum of the emitted electrons ranges from zero to a maximum $\nu_{\max.}$ given by the Einstein equation

$$h\nu = h\nu_0 + 1/2 m\nu_{\max.}^2;$$

the symbols have their usual significance. The number dn of electrons of all velocities ejected in unit time by unit intensity of absorbed light of frequency range between ν and $(\nu + d\nu)$, is given by $dn = F(\nu)d\nu$, where $F(\nu)$ is the spectral distribution function. Inversion of $+\Delta i$ with increase in ν follows from considerations similar to those for intensity inversion. That the $\pm\Delta i - \nu$ graph is approximately linear over the narrow ν range investigated might arise from the simultaneous decrease with ν in the attachment probability P through an opposite change in the emission energy. In the absence of an intense photoelectron source, below V_m , the emission is small, the resultant meagre space charge of negative ions leads but to saturation in $+\Delta i$ at large I .

It is also evident from Figure 4 that the maximum $\pm\Delta i$ is obtained for ultra-violet frequencies and that $\pm\Delta i$ is minimum for infra-red. The author¹²⁾ has shown that under precise experimental conditions, $\pm\Delta i$ in halogens to the extent of 5 to 10% can be produced with infra-red irradiation. This would seem to indicate the surface work function Φ of the adsorbed electrode layer to be of low value, and is suggestive enough that $\pm\Delta i$ is more a frequency or quantaic effect than a consequence of the characteristic optical absorption.

Acknowledgement

Grateful thanks of the author are due to Prof. S. S. JOSHI for his valuable suggestions.

References

- ¹⁾ M. VENUGOPALAN, J. Phys. Soc. Japan **13**, 1544 (1958).
- ²⁾ M. VENUGOPALAN, Paper presented before the XVIIth International Congress of Pure & Applied Chemistry (1959); cf. Proc. XVIIth International Congress of Pure & Applied Chemistry, Abstracts, Vol. 1: Section A 10, Series B, A 1093, 209 (1959).
- ³⁾ M. VENUGOPALAN, Communicated to J. Phys. Soc. Japan.
- ⁴⁾ S. S. JOSHI, Curr. Sci. (India) **8**, 548 (1939); **15**, 281 (1946); **16**, 19 (1947); Proc. Indian Sci. Cong., Phys. Sec., **A 26** (1946); **A 27** (1947); Proc. Indian Acad. Sci. **14**, 317 (1945).
- ⁵⁾ S. R. MOHANTY, J. Chem. Phys. **23**, 1533 (1955).
- ⁶⁾ H. S. W. MASSEY, Negative Ions, Univ. Press, Camb. (1938).
- ⁷⁾ S. S. JOSHI, J. Banaras Hindu Univ. (India) **8** (1943); Presidential Address, Chem. Sec., Indian Sci. Cong. (1943).
- ⁸⁾ L. B. LOEB, Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases (John Wiley & Sons, N. Y. (1939)).
- ⁹⁾ J. M. MEEK and J. D. CRAGGS, Electrical Breakdown of Gases, Clarendon Press, Oxford (1953).
- ¹⁰⁾ A. L. HUGHES and L. A. DUBRIDGE, Photoelectric Phenomena (McGraw Hill Book Co., N. Y. 1932).
- ¹¹⁾ S. R. MOHANTY, J. Phys. Chem. **58**, 178 (1954).
- ¹²⁾ M. VENUGOPALAN, Naturwissenschaften (1959), in press.

Compteurs d'Impulsions transistorisés, circuits annexes et dérivés

par R. FAVRE

(Laboratoire de Recherches Nucléaires, Lausanne)

Si les circonstances le permettent, les communications suivantes feront l'objet d'articles, d'où leur forme très concise. Ces résumés devant nous permettre de tester l'originalité de leur contenu et d'établir un contact avec les personnes susceptibles d'y porter intérêt, nous remercions celles qui voudraient bien nous signaler l'existence d'antériorités ayant échappés à nos investigations.

Les données numériques sont le plus souvent absentes des schémas, les valeurs optimum n'étant pas déterminées avec certitude.

Avant d'aborder les sujets de notre exposé, nous désirons encore exprimer notre vive gratitude à Monsieur le Professeur Haenny, à la Commission Suisse pour la Science Atomique (Fonds National Suisse de la Recherche scientifique) et à nos collaborateurs techniques qui, à titres divers, ont largement contribué à nos travaux.

a) Compteur d'impulsions décimal transistorisé

Pour avoir travaillé le problème des décades à tubes, singulièrement les possibilités offertes par l'introduction d'un étage «ternaire»¹⁾, nous avons tenté de transposer nos résultats à la forme transistorisée.

La meilleure solution, quant au pouvoir de résolution, s'est révélée correspondre au couplage cyclique de trois transistors, la base de chacun d'eux étant reliée par résistance et capacité au collecteur des deux autres, de manière à ce qu'un transistor ne soit bloqué que lorsque les deux autres sont conducteurs (fig. 1a). On remarquera que cette condition bénéficie largement de la faible tension de déchet des transistors.

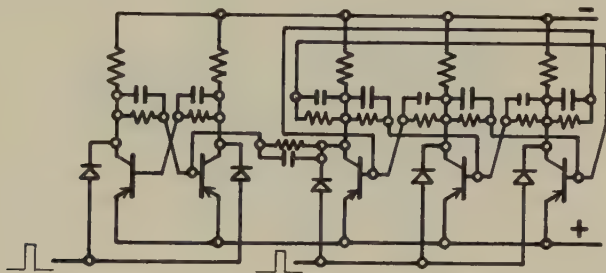


Fig. 1a

Etage quinaire transistorisé (schema de principe)

Le sens de «rotation» des «états» est déterminé par une dissymétrie des condensateurs de couplage. Les plus faibles sont alors dits condensateurs de «rétrocouplage». Leur présence est indispensable à la stabilité de l'étage ternaire. Il est également possible d'imposer le sens de rotation par dissymétrie des résistances de couplage, l'action de cette dernière se comprenant par la différence de saturation qui en résulte sur les deux transistors conducteurs.

Le rétrocouplage assurant un cycle quinaire par combinaison d'étages binaire et ternaire, est obtenu de manière classique mais peut être doublé par une liaison à résistance qui confère une absolue sécurité aux transitions de rétrocouplage tout en excluant, à l'enclenchement par exemple, les «états» indésirables. Une décade résulte du couplage d'un étage binaire et d'un étage quinaire.

b) *Procédé de couplage d'étages compteurs transistorisés*

Les modes habituels de couplage des étages de compteurs transistorisés ont tous pour effet de réduire plus ou moins le pouvoir de résolution du premier, en raison de la basse impédance qui caractérise la technique des transistors. Nous avons développé un procédé de couplage qui, en dépit de sa simplicité, n'affecte d'aucune manière le pouvoir de résolution des étages d'entrée.

Le procédé en question est dérivé du mode d'attaque par les anodes, respectivement les collecteurs, au moyen de diodes. L'une des diodes d'attaque du premier étage est constituée par la jonction émetteur-base d'un transistor dont le collecteur attaque le système de diodes de l'étage

suivant. Lorsque la permutation du premier étage est d'ordre tel qu'elle fait travailler la diode constituée par la jonction émetteur-base, l'impulsion d'entrée est transmise à l'étage suivant qui bascule également, tandis qu'elle n'opère que sur le premier étage dans le cas contraire (fig. 1b). Le procédé peut être appliqué à plusieurs étages successifs, met-

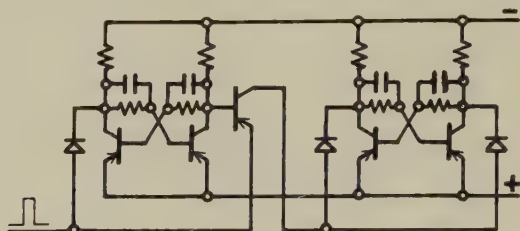


Fig. 1b

Procédé de couplage des étages d'un compteur d'impulsions transistorisé

tant toujours à contribution la même impulsion d'entrée, dans la mesure où son impédance est suffisamment basse pour que sa forme ne soit pas affectée par la surcharge qui en résulte. Cette condition est facilement satisfaite pour les trois étages d'une décade en assurant la mise en forme des impulsions d'entrée par un oscillateur bloqué. Il convient de souligner la nécessité de disposer d'impulsions d'entrée de durée suffisamment courte pour que le transistor de couplage ne devienne pas ou pas trop longtemps conducteur vers la fin des transitions au cours desquelles il ne doit pas travailler.

Ce procédé de couplage nous a permis de réaliser des décades, au moyen de transistors OC 71, consommant 15 à 20 mW sous 1,2 V, atteignant une fréquence voisine de 200 kc/s.

c) Procédé d'affichage pour compteurs d'impulsions transistorisés

L'intérêt de compteurs d'impulsions transistorisés permettant un fonctionnement correct sous une tension de l'ordre du volt, tient d'une part, à ce que le circuit de redressement peut être réduit à une diode débitant, par l'intermédiaire d'une petite self, sur un élément miniature d'accumulateur étanche qui assure au dispositif une certaine autonomie de marche en cas de panne du secteur par exemple, et d'autre part à ce que la consommation d'un compteur de pouvoir de résolution donné est presque proportionnelle au carré de la tension.

Les figures ci-dessous donnent le principe d'un procédé d'affichage, consommant une puissance assortie à celle des compteurs et son application à une décade. Il s'agit en essence de minuscules transformateurs à inductance saturable, polarisés par le courant de collecteur des transistors de comptage (fig. 1c). Chacun des transformateurs comporte un

primaire et un secondaire. Tous les primaires mis en série sont parcourus par un courant engendré sous la tension d'alimentation et périodiquement interrompu. La tension de self induction qui prend naissance à l'interruption du courant donne lieu à des impulsions de grande amplitude dans les secondaires de transformateurs non saturés et de faible amplitude

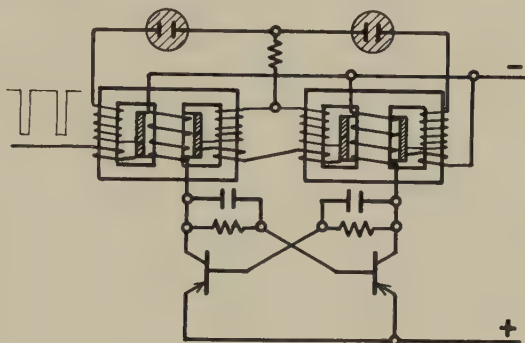


Fig. 1c

Principe d'un procédé d'affichage

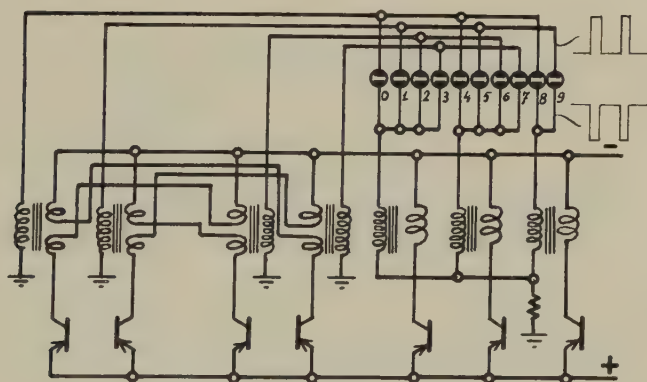


Fig. 2c

Principe d'affichage d'une décade

(Les bobinages secondaires et de polarisation sont seuls représentés)

dans les autres. Le couplage judicieux des secondaires permet l'allumage successif des 10 lampes au néon d'une décade. La consommation n'excède pas 20 à 30 mW.

On remarquera que, les primaires étant en série, leur impédance totale est indépendante de «l'état» d'une décade. Le dispositif d'interruption du courant est simplement constitué par un transistor couplé en oscillateur bloqué, les transformateurs saturables du premier étage tenant lieu de circuit réactif par l'intermédiaire d'un bobinage auxiliaire d'excitation

de la base du transistor. La fréquence des impulsions est voisine de 1 kc/s tandis que leur forme est définie par un condensateur en parallèle avec les primaires.

L'inductance propre du bobinage de polarisation et les impulsions parasites dont il pourrait être le siège sont réduites à une très faible valeur par un anneau en court-circuit. La faible inductance résiduelle est d'ailleurs favorable au fonctionnement du compteur.

Nous avons expérimenté jusqu'ici des transformateurs de ferrite d'encombrement $16 \times 16 \times 10$ mm. Ces dimensions seront probablement réduites, notamment en faisant usage de mumétal.

d) Haute tension stabilisée transistorisée

Les compteurs électroniques à très basse tension présentent un intérêt dans la mesure où leurs circuits associés sont également adaptés à de telles conditions de fonctionnement, singulièrement en ce qui concerne l'énergie consommée. Dans cet ordre d'idées, la présente communication

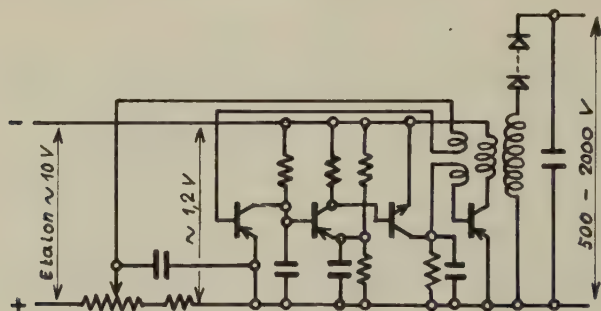


Fig. 1 d

Haute tension stabilisée à transistors pour GM, chambres d'ionisation, etc.

a pour objet une haute tension transistorisée, pour détecteurs de Geiger ou chambres d'ionisation.

En principe, le primaire d'un transformateur est parcouru, sous très basse tension, par un courant périodiquement interrompu. La tension de self induction qui prend naissance dans le secondaire est appliquée à la charge d'un condensateur par l'intermédiaire de diodes au silicium qui ont pour effet d'écarter cette tension à une valeur très voisine de celle du condensateur. Les impulsions engendrées dans un bobinage de comparaison sont limitées à une tension proportionnelle à celle du secondaire. Cette tension est alors comparée à un étalon Zener, de 10 V par exemple, alimenté par un oscillateur auxiliaire. Un circuit transistorisé est prévu pour que l'énergie des impulsions de charge soit réduite dès que la tension des impulsions de comparaison dépasse la tension de référence.

En modifiant la polarisation du bobinage de référence, la tension de sortie peut être ajustée entre 500 et 2000 V par exemple. Le rendement du système est excellent malgré la faible tension d'alimentation (1,2 V). Sans entrer dans le détail, on remarquera sur le schéma que la manière de référer la tension étalon au pôle positif de l'alimentation permet une compensation automatique des variations de cette dernière. Pour réduire la dérive thermique, voire la compenser, le transistor d'entrée est au silicium. Il peut également être fait usage de thermistances.

Des précisions sur les performances de ce circuit en cours d'étude seront données ultérieurement.

e) *Compteur d'impulsions pour le domaine des UHF (30 à 300 Mc/s)*

Par analogie au «facteur de mérite» d'un tube électronique, utilisé comme critère de son comportement en haute fréquence, il est possible d'introduire un facteur de mérite des circuits compteurs binaires. Ce facteur, calculé de la même manière que pour les tubes électroniques est obtenu en introduisant ce que nous appellerons la «pente réduite» ou rapport du courant dans le tube conducteur à l'excursion de tension (il s'agit donc d'une pente moyenne au sens habituel du terme). Soient: S_r la pente réduite et C_a la capacité anodique totale, compte tenu de la capacité de couplage. Le facteur de mérite M donne alors sensiblement la fréquence limite de réponse d'un étage à résistances pures: $M = S_r / 2 \cdot \pi \cdot C_a$. La fréquence d'entrée maximum est égale au double de la fréquence de réponse, soit: $f_m \cong S_r / \pi \cdot C_a$ imp./s.

Il résulte de cette relation que l'amélioration de la fréquence des impulsions d'entrée est liée à l'accroissement de la pente réduite et à la réduction de la capacité anodique. On est généralement limité dans l'accroissement de la première par la nécessité de conserver une excursion de tension suffisante pour assurer le couplage continu entre l'anode d'un tube et la grille de l'autre. Nous avons tourné la difficulté en confiant cette fonction à un étage binaire à transistors qui confirme, avec un certain retard, ce qui est établi très rapidement par un étage binaire à tubes électroniques dépourvu de couplage continu. L'excursion de tension anodique peut alors être réduite au minimum compatible avec un fonctionnement dynamique correct, indépendamment des exigences habituelles du couplage continu. Il est facile de montrer que cette excursion de tension minimum pour assurer la stabilité des permutations, est sensiblement égale au double de la tension de grille nécessaire à bloquer le tube conducteur, soit de l'ordre de 5 V dans le cas du schéma ci-dessous, ce qui conduit à une pente réduite de 4 mA/V. La capacité de couplage minimum est de l'ordre de trois fois la capacité dynamique propre de la grille, soit ici environ 15 pF, d'où la fréquence de réponse maximum sans artifice:

$$f_m \cong 4 \cdot 10^{-3} / 6,28 \cdot 15 \cdot 10^{-12} = 42,5 \text{ Mc/s}$$

La fréquence d'entrée correspondante serait de 85 Mc/s, valeur qui peut être affectée du coefficient 1,5 par une correction de la réponse au moyen de selfs anodiques. Il semble donc que la fréquence maximum accessible par ce procédé soit, en dernière analyse, voisine du facteur de mérite des tubes électroniques utilisés. C'est ainsi que l'on obtiendrait, pour le tube à émission secondaire EFP 60, une fréquence supérieure à 200 Mc.

Réalisation pratique

Les premiers essais de réalisation pratique, conformes au schéma ci-dessous dont les valeurs numériques ne sont données qu'à titre d'orientation, comportent un étage binaire à couplage purement capacitif dont les deux états sont stabilisés par l'intervention de l'étage binaire à transistors figurant au bas du schéma. Ce

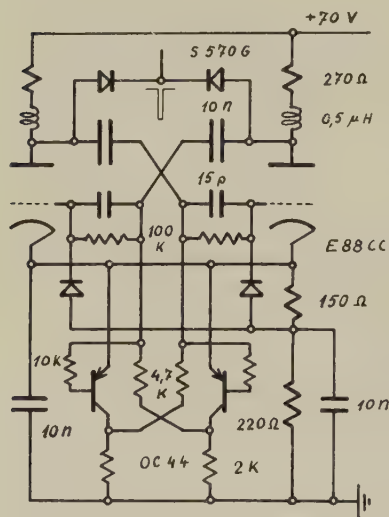


Fig. 1e

Compteur d'impulsions U. H. F.

dernier étage ne comporte au contraire aucun couplage capacitif, de manière à ne pas «alourdir» la capacité de grille de l'étage à tubes. Il en résulte que ses réactions sont relativement lentes, d'où la présence de condensateurs de grande capacité (10 nF) dans une première étape du couplage capacitif de l'étage à tubes, tandis que la seconde étape du couplage capacitif est assurée par des condensateurs de 15 pF, lesquels n'intéressent plus l'étage à transistors. Ces dernières capacités sont shuntées par des résistances de valeur telle que la constante de temps soit assez élevée pour permettre des impulsions d'entrée relativement «molles». C'est ainsi que l'attaque par une

tension sinusoïdale donne une réponse parfaitement correcte de 30 Mc/s (limite de fréquence du générateur dont nous disposons) jusqu'à moins de 1 Mc/s.

L'étude de ce circuit sera poursuivie dès réception d'un appareillage complémentaire.

f) Un quadripôle modulateur de largeur d'impulsions

Le schéma du compteur décrit dans les lignes précédentes fait apparaître un quadripôle du type de la figure 1f. Loin de nous l'idée que ce circuit puisse comporter quelque chose d'original mais son absence de

la littérature que nous avons consultée laisse entendre que ses possibilités remarquables sont assez mal exploitées pour justifier un bref exposé à leur sujet.

Les courbes de réponses pour différentes polarisations montrent clairement la largeur du domaine couvert par les temps de recouvrement qui en résultent. Des impulsions de durée variant dans le rapport de 1 à 1000 pour une polarisation passant de 0 à 100 volts, par exemple, sont

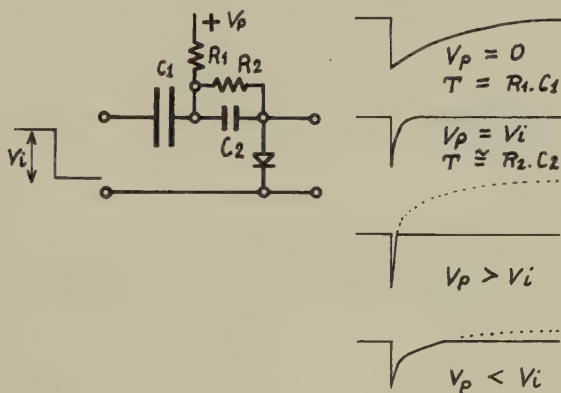


Fig. 1f
Quadripôle modulateur de largeur d'impulsions

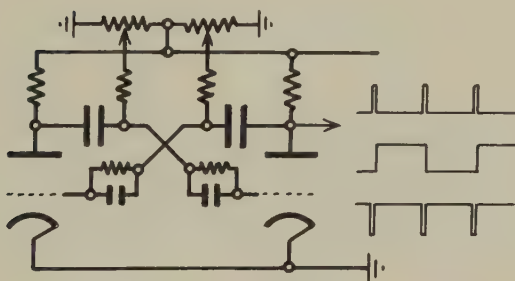


Fig. 2f
Multivibrateur de fréquence et dissymétrie réglables, sans commutation, dans un large domaine

réalisables sans la moindre difficulté. C'est évidemment dans son application aux circuits électroniques que ce quadripôle trouve tout son intérêt. La figure 2 donne un exemple d'application à un générateur d'impulsions dont les caractéristiques peuvent passer d'une extrême à l'autre sans commutation, par simple réglage des potentiomètres, ce qui permet notamment de réduire au minimum les capacités parasites.

En remplaçant les potentiomètres par une commande électronique de la tension de polarisation on pourrait obtenir un modulateur à très large excursion de fréquence ou de durée d'impulsions.

Nous en avons fait l'application à un discriminateur d'amplitude dont les impulsions de sortie sont réglables de $0,1 \mu\text{s}$ à $20 \mu\text{s}$, la constante de temps de différentiation des impulsions d'entrée variant simultanément dans le même rapport. Les caractéristiques requises des impulsions d'entrée sont, de la sorte, constamment adaptées à celles des impulsions de sortie, conférant une grande souplesse à ce dispositif.

Bibliographie

- ¹⁾ R. FAVRE, Démultiplicateurs électroniques d'impulsions, Thèse de doctorat, Nuclear Instruments 7, 113-122 (1957).

Influence du pH et de la température sur la distorsion des traces dans les émulsions photographiques nucléaires*)

par J. P. DENTAN

(Laboratoire de recherches nucléaires, E.P.U.L., Lausanne)

Des émulsions Ilford G5 sur support de 5 cm sur 5 cm et de 600μ d'épaisseur ont été irradiées par un faisceau de protons de 600 MeV sous une incidence de 20° par rapport à la normale. Ces émulsions ont été développées par la méthode ditherme. La distorsion de courbure a été déterminée tous les 5 mm à l'aide de la méthode de MAJOR¹⁾. Nous avons calculé la moyenne arithmétique des valeurs obtenues en éliminant une zone marginale de 1 cm.

La précision des mesures de l'ordre de 10% était déterminée par la dispersion entre plusieurs expérimentateurs.

Pour des températures du stade chaud non immergé de 5 à 15°C la distorsion garde une valeur pratiquement constante égale à 50 covans. Au-delà de 15°C elle croît rapidement pour atteindre 91 covans à 26°C .

La distorsion augmente linéairement d'environ 36 covans lorsque le pH du révélateur passe de 5,1 à 10,2.

Enfin l'élévation de la température du bain de fixation de 5 à 15°C provoque un accroissement de la distorsion de 100 covans.

Bibliographie

- ¹⁾ J. V. MAJOR, Brit. J. Appl. Phys. 3, 309-310 (1952).

*) Une publication détaillée paraîtra prochainement.

Emulsions nucléaires : étude et fabrication d'une cible hétérogène

par CL. BOVET

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

Une série de travaux concernant les réactions induites par les neutrons de 300-600 MeV sur les noyaux lourds est en cours dans notre Institut.

Les irradiations furent faites d'abord par le rayonnement cosmique^{1) 2)}, puis aux cyclotrons de Pittsburgh³⁾ et du CERN.

Dans ce domaine, les premières recherches (en particulier par BERNARDINI entre 1949 et 1952) présentaient deux points faibles: d'une part les noyaux cibles contenus dans l'émulsion ne pouvaient être identifiés, d'autre part, les traces n'étaient partagées qu'en deux catégories noires et grises, classes qui n'assuraient même pas une distinction entre particules de charge 1 et 2.

Pour permettre d'identifier les noyaux différentes méthodes ont été proposées par la suite. Les réactions à cette énergie étant possibles pour n'importe quel noyau, il n'était pas favorable de charger l'émulsion de façon homogène comme cela se fait pour certaines réactions spécifiques (⁶Li..), et de procéder par différence. On réalisa donc des cibles hétérogènes en introduisant soit à l'intérieur soit entre deux couches d'émulsion, un élément donné sous forme de sphères, de fils ou de feuilles minces.

Les deux premières méthodes furent bientôt délaissées à cause de difficultés techniques; la dernière, dite méthode du «sandwich», a été exploitée plus systématiquement, en particulier dans notre Institut.

Dans les travaux antérieurs^{1) 2) 3)} on a noté de fortes anomalies dans les nombres de particules de charge 1 émises à basse énergie. Le facteur de pénétration de la barrière de potentiel du noyau ne suffit pas à expliquer l'abondance des traces de moins de 4 MeV.

Pour éclaircir cette question il faut prévoir des observations plus précises dans ce domaine d'énergie des particules émises (4-1 MeV). Or, dans la méthode du sandwich, la probabilité d'enregistrement devient très faible pour les traces de cette énergie (freinage dans la cible et incertitudes géométriques); l'énergie des particules émises est alors mesurée avec une mauvaise précision.

C'est pourquoi nous nous sommes proposé les modifications suivantes.

a) Utilisation d'une cible formée de micelles de quelques microns de diamètre incorporées à l'émulsion elle-même.

b) Amélioration de la discrimination. Sans nous étendre sur le côté chimie-physique, nous indiquerons les mesures qui nous ont amenés à choisir un révélateur à l'hydroquinone et l'émulsion Ilford E-1. (Nous avons pu choisir une émulsion non sensible au minimum d'ionisation puisque nous n'étudions que le bas du spectre d'énergie des particules émises.)

Discrimination statistique

Nous considérerons toutes les traces dont la longueur dépasse 20 microns. Les fluctuations statistiques sur les nombres de grains attachés à de si courts segments provoquent un fort recouvrement des catégories p (protons) et d (deutons) auxquelles nous nous intéresserons tout d'abord.

Le problème statistique de cette séparation trouve sa solution par la méthode du maximum de vraisemblance⁴).

Les calculs qui fournissent le paramètre α , proportion des p et d , et la variance $\varepsilon(\alpha)$ sont longs et fastidieux. Nous en avons programmé la solution sur une calculatrice électronique.

Nous introduisons les grandeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha, & \text{ le rapport } p/d, \\ \varepsilon(\alpha), & \text{ la variance de } \alpha \end{aligned}$$

P_{1i} et P_{2i} les fréquences pour la classes i des distributions normées des nombres de grains comptés respectivement sur des p et des d dans l'étalement de l'émulsion.

$\sigma_1 \approx \sigma_2$ la variance de ces distributions.

Δ l'écart de leurs centres.

N , la somme des p et des d considérés.

Comme une précision $\varepsilon = 5\%$ doit évidemment être atteinte pour donner un sens aux mesures envisagées, c'est en fonction de cette valeur que le volume de cible a été déterminé et c'est par les variations de $\varepsilon(\alpha)$ selon les paramètres Δ et σ que nous avons pu choisir l'émulsion et le révélateur optima.

Des calculs numériques sur la fonction

$$\varepsilon(\alpha) = \left[N \sum_i \frac{(P_{1i} - P_{2i})^2}{P_{2i} + \alpha(P_{1i} - P_{2i})} \right]^{-1/2}$$

nous ont montré que, dans le domaine qui nous concerne, elle prend la forme :

$$\varepsilon(\alpha, N, \sigma, \Delta) = 10,6 \frac{1}{N} \frac{\sigma}{\Delta}.$$

En irradiant par les neutrons rapides d'une source Ra-Be des émulsions plaquées contre une feuille de paraffine lourde (99%), nous avons fait les mesures des paramètres Δ et σ , en observant les protons et les deutons de recul. Les mesures ont porté sur les émulsions C-2, E-1, K-2 et L-2 et quatre révélateurs, ID 19 (I), DOV (A), au glycin (G), et à l'hydroquinone (H).

La figure 1 donne le résultat de ces mesures pour l'émulsion E-1. Les courbes correspondent aux quatre développeurs expérimentés et ont été obtenues par la mesure de traces de deutons et de protons.

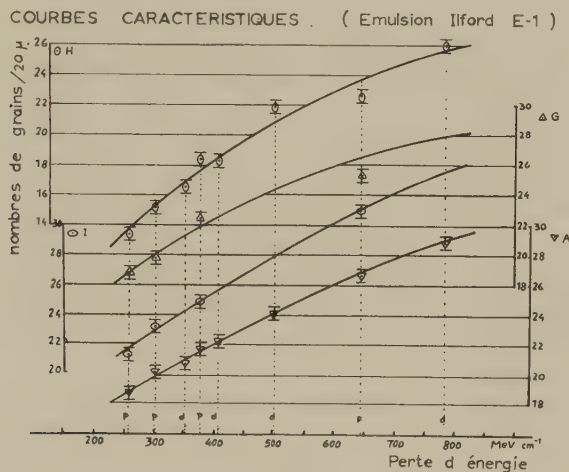


Fig. 1

HOGDSON⁵⁾ a montré que les fluctuations des nombres de grains de segments égaux sont plus faibles que celles d'une distribution de Poisson ($\sigma = r \sqrt{n}$, avec $0,5 < r < 1,0$).

Nous avons remarqué que r dépend du développeur choisi et en particulier de l'intensité du développement. r diminue lorsque la densité des grains augmente jusqu'au moment où le comptage perd de son objectivité.

Fabrication de la cible hétérogène

Pour des raisons physiques et chimiques nous avons choisi l'or comme noyaux cibles. Des essais systématiques nous ont permis d'obtenir des micelles de 2 microns de diamètre par précipitation du chlorure d'or.

Ces micelles sont alors mélangées à l'émulsion chaude et liquide avant sa coulée en plaques.

On disperse les micelles puis on les maintient en suspension dans l'émulsion liquide au moyen d'ultrasons de fréquence (80 kHz), et d'intensité appropriées.

On provoque alors la prise du gel par refroidissement; on démoule et sèche la plaque d'émulsion ainsi préparée.

La plaque définitive est constituée par cette feuille de 150 μ d'épaisseur à laquelle deux feuilles de gélatine sensible sont collées de part et d'autre, le tout reposant sur un support de verre.

La cible ainsi obtenue peut être observée dans toute son épaisseur à l'aide de l'objectif à immersion Wild $85\times$.

L'analyse précédente montre qu'une statistique de 100 à 200 traces est nécessaire pour atteindre la valeur escomptée de $\varepsilon(\alpha)$.

Les dernières irradiations de sandwiches présentent une section efficace de production d'étoiles égale environ à $\sigma = 3/4 \sigma_{\text{géom.}}$ soit, pour Au, $\sigma \approx 1,5b$.

Nous avons constaté qu'un flux de 10^6 neutrons $\cdot \text{cm}^{-2}$ est tolérable pour le bruit de fond. Une charge de micelles de 1 mg cm^{-2} conserve la transparence de la plaque pour l'observation et donne aux traces de particules émises un libre parcours entre micelles ayant la valeur acceptable de 500μ . Dans ces conditions la surface à dépouiller sera de 40 cm^2 .

Notons que ce scanning prendra beaucoup moins de temps que celui des sandwiches à feuilles métalliques interposées où les centres des étoiles ne sont pas visibles.

Bibliographie

- ¹⁾ C. ZANGGER et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **29**, 507 (1956).
- ²⁾ E. JEANNET, J. ROSSEL et E. VAUCHER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 484 (1957).
- ³⁾ C. BOVET, E. JEANNET, J. ROSSEL et E. VAUCHER, *Helv. Phys. Acta* **31**, 583 (1958).
- ⁴⁾ H. CRAMER, *Mathematical Methods of Statistics* (1946), 499.
- ⁵⁾ HOGDSON, *Brit. J. Appl. Phys.* **3**, 11 (1952).

Der Reaktor als Quelle intensiver «monochromatischer» Gammastrahlen bis 11 MeV

VON L. JARCZYK H. KNÖFFEL, J. LANG, W. WÖLFELI
(Phys. Inst. ETH, Zürich)

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst

Streuung und Polarisisationseffekte von 3,27-MeV-Neutronen an Deuteronen

von **M. Brüllmann, H.-J. Gerber*)**, **D. Meier** und **P. Scherrer**

Physikalisches Institut der ETH, Zürich

(15. VIII. 1959)

Summary: The differential cross section and the azimuthal asymmetry of neutrons scattered by deuterons have been measured for 6 angles between 53° and 161° in the centre-of-mass system, using a beam of D-D neutrons with an energy of 3,27 MeV in the laboratory system and a polarization P_e of 11%. The results are given in terms of «polarization $P(\vartheta)$ of an unpolarized neutron beam after scattering by deuterons». Only negligible values of this polarization $P(\vartheta)$ have been observed.

The experiment is described in detail. The scatterer itself acts as a scintillation counter consisting of deuterated benzene (C_6D_6) and detects the recoil deuterons. A plastic scintillator is used for detection of the neutrons. Coincidences and time distribution of the pulses of the two counters are observed, using a millimicrosecond time-to-pulse-height converter.

1. Einleitung

Ein wesentliches Ziel der Kernphysik besteht in der Erforschung der Kräfte, welche zwischen den Nukleonen herrschen und welche trotz grosser experimenteller und theoretischer Bemühungen noch immer eine Menge ungelöster Probleme bieten. Zunächst erscheint es naheliegend, diese Kräfte durch Experimente zu bestimmen, an denen nur zwei Nukleonen beteiligt sind. Will man nun aber die Wechselwirkung der Teilchen bei niedrigen kinetischen Energien (einige MeV) etwa durch ein Nukleon-Nukleon-Streuexperiment untersuchen, so stösst man auf natürliche Grenzen, die von der – im Vergleich zur Reichweite der Kräfte – grossen de Broglie-Wellenlänge herrühren. Dies hat zur Folge, dass Details des Kraftverlaufes durch die grosse Wellenlänge nicht aufgelöst werden können, dass also fast nur *S*-Streuung vorkommt, oder anders gesagt, dass hauptsächlich Teilchen mit Drehimpuls null zum Stoss kommen. Nun tragen aber gerade Streuprozesse mit höheren Bahndrehimpulsen wesentlich zur Kenntnis der Einzelheiten der Wechselwirkung – wie Austauschcharakter, Radialabhängigkeit und Abweichung von der Zentralsymmetrie – bei. Aus experimentellen Gründen ist ein Neutron-Neutron-Streuexperiment direkt nicht möglich, da sich kein Target

*) Jetzige Adresse: University of Illinois, Urbana, Illinois

hinreichender Dichte aus freien Neutronen herstellen lässt, so dass also nur p - p - und n - p -Streuung realisiert werden kann.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Streuung von Nukleonen an Deuteronen, weil bereits bei Energien von einigen MeV höhere Bahndrehimpulse zur Streuung beitragen. Dies bedeutet zwar nicht unbedingt, dass diese Bahndrehimpulse auch zwischen den einzelnen Nukleonen auftreten, denn die Überlagerung von zwei S-Wellen, die von zwei verschiedenen Zentren ausgehen, ergibt im gesamten keine S-Welle mehr. Dadurch allein könnte also nicht mehr Information über die Wechselwirkung gewonnen werden. Numerische Rechnungen aber zeigen, dass die höheren Phasen der Nukleon-Deuteron-Streuung stark vom Austauschcharakter der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung abhängen, so dass also solche Experimente erwünschte Aufschlüsse über den Austauschcharakter der gesuchten Wechselwirkung ergeben. Auf die Abweichungen der Kräfte von der Zentralsymmetrie kommen wir unten zurück.

Aus mehreren Gründen ist das Nukleon-Deuteron-Problem komplizierter als das Nukleon-Nukleon-Problem:

Zunächst hat das Deuteron den Spin 1. Man überlegt sich leicht, dass für Bahndrehimpulse $1 \leq 3$ des einfallenden Nukleons formal 32, für $1 \leq 2$ 20 verschiedene Übergänge zwischen den 19 bzw. 13 Drehimpulszuständen möglich sind¹⁾. Dabei ist die Vereinfachung, die sich durch die Paritätserhaltung ergibt, berücksichtigt.

Sodann haben wir ein Dreikörperproblem vor uns, dessen Wellengleichungen derart kompliziert sind, dass es fast aussichtslos erscheint, sie in unserem Energiegebiet numerisch zu lösen. (Vgl. die De-Broglie-Wellenlänge $\lambda(E_{\text{Spt}} = 2,2 \text{ MeV}) = 19,3 \text{ f}$ mit dem Radius des Deuterons von rund 4 f.) Aus diesem Grunde führt man das Gleichungssystem im Sinne einer Näherung durch einen Ansatz in ein solches über, das einem Zweikörperproblem entspricht und das sich numerisch lösen lässt. Der Ansatz besteht darin, dass man die Abhängigkeit der gesuchten Wellenfunktion vom Neutron-Proton-Abstand im Deuteron während des ganzen Streuvorganges fest vorschreibt. Diese Reduktion wird «no polarization» Approximation genannt, da sie bedeutet, dass – abgesehen von der durch das Pauli-Prinzip verursachten «exchange polarization» – das Deuteron während der Streuung seine Form nicht ändert. SARTORI and RUBINOW²⁾ haben unter Verwendung einer Variationsmethode die Güte dieser Approximation dort, wo sie am ungenauesten ist, nämlich für kleine Energien des einfallenden Neutrons ausführlich diskutiert und die dadurch eingeführte Ungenauigkeit vernachlässigbar befunden.

Zusammenfassende Darstellungen der Probleme und Ergebnisse finden sich bei VERDE³⁾ über das Dreikörperproblem der Kernphysik allgemein, bei MASSEY⁴⁾ und CHRISTIAN and GAMMEL⁵⁾ über n - d - und p - d -Streuung und bei BOSE⁶⁾ hauptsächlich über n - d -Streuung.

Es ergibt sich folgendes Bild: Als Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung wird üblicherweise ein zentralsymmetrisches Potential mit beliebigem Austauschcharakter aber mit gemeinsamer Radialabhängigkeit angesetzt.

$$V = V_0(r) \cdot (w + mM + bB + hH)$$

$V_0(r)$ ist eine Funktion des Nukleonenabstandes und wird als Exponential-, Gauss- oder Yukawa-Funktion gewählt. M , B und H sind die Operatoren der Orts-, Spin- und Teilchenvertauschung. w , m , b und h sind reelle Konstanten. Für numerische Streurechnungen werden davon spezielle Sätze gewählt, die möglichst mit den p - p -Streudaten und den Bindungsenergien des Deuterons und des Tritons verträglich sind, und die entsprechenden Kräfte tragen die Namen «Ordinary force», «Majorana-Heisenberg force», «Symmetrical exchange force» und «Serberforce». Der Vergleich der Theorie mit den p - d - und n - d -Streuxperimenten zeigt, dass für $V_0(r) = A \cdot e^{-2r/a}$ nur die Symmetrische Austauschkraft oder die Serberkraft die differentiellen Wirkungsquerschnitte einigermaßen wiedergeben^{7) 8)}. Die erste stimmt z. B. mit den p - d -Daten bei 5 MeV ausserordentlich gut überein⁴⁾, während die zweite die n - d -Querschnitte bei 14 MeV besser wiedergibt⁹⁾, hingegen sind Abweichungen bezüglich der Absolutwerte der differentiellen p - d -Querschnitte bei diesen Energien vorhanden.

Einen andern Standpunkt nimmt die Arbeit von CHRISTIAN and GAMMEL⁵⁾ ein. Unter Verwendung der damals viel genaueren p - d -Daten zwischen 0 und 10 MeV werden differentielle Wirkungsquerschnitte für n - d -Streuung berechnet. Besonders beachtenswert dabei ist, dass diese differentiellen Wirkungsquerschnitte bei unseren Energien unempfindlich auf die Stärke der Neutron-Neutron-Wechselwirkung sind, so dass man aus Messungen bei einigen MeV darüber nichts erfahren kann.

Ein Vergleich von berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitten mit unseren Messungen findet sich in Fig. 19.

Eine notwendige Verbesserung und zugleich eine erhebliche Erweiterung der Theorie bedeutet die Berücksichtigung von Nichtzentralkräften. Einerseits weiss man, dass die Wechselwirkung zwischen den Nukleonen keine reine Zentralkraft ist. Andererseits bestehen die oben erwähnten Abweichungen zwischen der Theorie mit Zentralpotential und den Experimenten. Somit ist es naheliegend, durch Einführung von Nichtzentralkräften zu versuchen, diese Abweichungen zu beheben. Zu diesem Zweck kann man zum Zentralpotential eine Tensorkraft oder eine explizite Spinbahnkopplung zufügen. In diesem Zusammenhang sind Analysen der Nukleon-Nukleon-Streuxperimente bei hohen Energien sehr bemerkenswert, indem sie zuerst zur Auffassung geführt haben, dass zur Beschreibung der Wechselwirkung der Nukleonen beide Zusätze gleich-

zeitig nötig sind¹²⁾. Neuere Rechnungen¹³⁾ hingegen liefern Argumente dafür, dass bei der Einführung eines «hard core» die LS-Kopplung überflüssig sei.

Wegen des enormen Aufwandes, den die Einführung von Nichtzentralkräften beim Nukleon-Deuteron-Streuprobblem mit sich bringt, liegen bis heute für Energien von einigen MeV nur wenige Arbeiten vor, die eine Tensorkraft^{10) 11)} oder eine explizite Zweiteilchen-Spinbahnwechselwirkung⁶⁾ hinzunehmen.

Numerische Resultate mit Nichtzentralkräften, die mit unserem Experiment vergleichbar sind, werden nur in der Arbeit von DELVES and BROWN¹⁰⁾ gegeben. Ihre Rechnungen beruhen auf einem halbklassischen Modell und sind dank vereinfachender Annahmen leichter durchführbar. Dementsprechend sind die Ergebnisse als Näherungen anzusehen. Für den Vergleich mit unserem Experiment siehe Fig. 20.

BRANDEN, SMITH and TATE¹¹⁾ stellen numerische Resultate in Aussicht, die mit der «no polarization» Approximation mit berücksichtigter Tensorkraft aus den (reduzierten) Dreikörpergleichungen gewonnen werden. Diese würden eine sehr erwünschte Erweiterung der bisherigen theoretischen Arbeiten über Nukleon-Deuteron-Streuung darstellen*).

Eine unmittelbare Folge der Nichtzentralkräfte ist, dass ein unpolarisierter Teilchenstrahl durch Streuung an einem unpolarisierten Target polarisiert werden kann. Der dabei resultierende Polarisationsgrad ist verknüpft mit der Abweichung der Wechselwirkung von der Zentralkraft.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Polarisation der an den Deuteronen elastisch gestreuten Neutronen zu messen.

Die Energie der einfallenden Neutronen beträgt $E_n = 3,27$ MeV. Die entsprechende Energie im Schwerpunktsystem liegt damit knapp unter der Bindungsenergie des Deuterons. Alle Neutron-Deuteronstöße sind somit elastisch.

2. Theorie

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vartheta, \varphi)$ für die elastische Streuung eines polarisierten Strahles von Teilchen vom Spin $1/2$ und vom Polarisationsgrad P_e ist gegeben durch¹⁴⁾

$$\sigma(\vartheta, \varphi) = \sigma_0(\vartheta) \cdot (1 + P_e \cdot P(\vartheta) \cdot \cos \varphi) \quad (1)$$

Dabei bedeutet $\sigma_0(\vartheta)$ den Wirkungsquerschnitt für die Streuung eines unpolarisierten Strahles ($P_e = 0$) und $P(\vartheta)$ dessen Polarisationsgrad nach der Streuung, φ den Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahles und der Normalen \mathbf{n} der Streuebene gebildet aus \mathbf{k}_e und \mathbf{k}_a , ϑ den Winkel zwischen den Flugrichtungen \mathbf{k}_e und \mathbf{k}_a des einfallenden und des gestreuten Teilchens im Schwerpunktsystem. Das Vor-

*) Siehe Seite 548

zeichen von $P(\vartheta)$ wird dadurch festgelegt, dass \mathbf{k}_e , \mathbf{k}_a und \mathbf{n} ein Rechtssystem bilden sollen. Es ist $0 \leq \vartheta \leq \pi$ und $0 \leq \varphi \leq \pi$. Wie man sieht, ist die Abhängigkeit von $\sigma(\vartheta, \varphi)$ vom Azimutalwinkel φ besonders einfach.

Für die ϑ -abhängigen Funktionen ergibt sich folgende Darstellung¹⁴⁾

$$\sigma_0(\vartheta) = \sum_{L=0}^{2l_{\max}} A_L \cdot P_L(\cos \vartheta) \quad (2)$$

$$\sigma_0(\vartheta) \cdot P(\vartheta) = \sum_{L=1}^{2l_{\max}} B_L \cdot P_L^1(\cos \vartheta) \quad (3)$$

wobei l_{\max} der maximale, bei der Streuung zu berücksichtigende Bahndrehimpuls des einfallenden Neutrons ist.

Speziell für die Streuung an einem Kern mit Spin null lassen sich die Koeffizienten A_L und B_L durch ein und denselben Satz von Phasenwinkeln $\delta_0, \delta_1, \dots, \delta_{l_{\max}}$ ($l = 1, 2, \dots, l_{\max}$) ausdrücken¹⁵⁾. Das bedeutet nun, dass man durch Messung des Querschnittes $\sigma_0(\vartheta)$ mit unpolarisierten Neutronen und nachfolgender Phasenanalyse, d. h. Bestimmung der δ , nach (3) grundsätzlich das Polarisationsvermögen $P(\vartheta)$ bestimmen kann.

Für Kerne mit Spin ungleich null existiert ein gleiches Verfahren nicht, da man dort durch Messungen mit unpolarisierten Strahlen allein nicht genügend über die Streumatrix erfahren kann. Das Polarisationsvermögen lässt sich aber gleichwohl folgendermassen bestimmen:

Steht ein polarisierter Neutronenstrahl zur Verfügung, so sind die Wirkungsquerschnitte $\sigma^+ \equiv \sigma(\vartheta, 0)$ und $\sigma^- \equiv \sigma(\vartheta, \pi)$ nicht notwendigerweise gleich. Nach (1) gilt:

$$P_e \cdot P(\vartheta) = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-}, \quad (4)$$

Diese Formel dient nun zwei Dingen. Einmal kann man durch Messung von σ^+ und σ^- eines Spin-0-Kernes mit bekanntem Polarisationsvermögen $P(\vartheta)$ den Polarisationsgrad P_e des einfallenden Strahles bestimmen. Sodann kann man durch Streuung desselben Strahles mit dem nun bekannten Polarisationsgrad P_e an einem beliebigen Kern – bei dem z. B. die Phasenanalyse nicht durchführbar ist – das Polarisationsvermögen $P(\vartheta)$ einschliesslich Vorzeichen messen.

3. Experiment

a) Messmethode

Wir erörtern kurz die Gründe, die zur Wahl unserer Messmethode geführt haben.

Üblicherweise werden Neutronenwinkelverteilungen, bei denen eine genaue Einstellung des Winkels nötig ist, derart gemessen, dass man einen

kollimierten Strahl auf einen Streukörper schiesst und mit einem beweglichen Zähler die gestreuten Neutronen misst. (Fig. 1).

Nun werden aber auch Neutronen registriert, die auf irgendeinem Umweg in den Zähler gelangen. Schliesst man einen Kompromiss zwischen der Länge l der Abschirmung und der damit verbundenen Intensität der Neutronen auf dem Streukörper, so erhält man nach Wahl des Raumwinkels Ω ein Verhältnis von Effekt zu Untergrund im Zähler, das – bei gegebenem Wirkungsquerschnitt des Streukörpermateriales – im wesentlichen nur noch von der Anzahl der streuenden Kerne abhängt. Dabei ist ein Eigenuntergrund des Zählers (z. B. thermisch emittierte Elektronen der Kathode bei der Verwendung von Photovervielfachern) oder der Einfluss der kosmischen Strahlung nicht berücksichtigt.

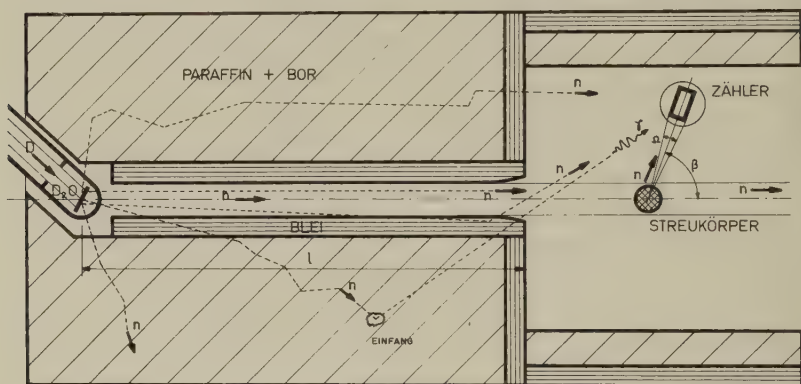


Fig. 1

Übliche Anordnung für die Messung von differentiellen Wirkungsquerschnitten und Polarisationen mit D-D-Neutronen.

Um einen Begriff von den Grössenordnungen zu erhalten, geben wir ungefähre Zahlen für eine übliche Anordnung der oben beschriebenen Art. Als Zähler werden Anthrazenkristalle von einigen cm^3 Volumen mit Photovervielfachern verwendet, die sich einige Zentimeter vom Streukörper entfernt befinden. Ihre Absolutempfindlichkeit für 3-MeV-Neutronen beträgt ungefähr 20%. Bei einer Streukörpermenge von etwa 2 Mol und einem mittleren Wirkungsquerschnitt macht dann der Untergrund rund das Fünf- bis Zehnfache des Effektes für Neutronenenergien zwischen 2–4 MeV aus. Wollte man mit denselben Zählern Neutronen der Energie von rund 100–300 keV registrieren, so wäre dieses Verhältnis etwa 100mal ungünstiger. Dies rührt davon her, dass für diese Energien die Zähler derart empfindlich eingestellt werden müssen, dass der thermische Untergrund der Photovervielfacher sehr gross wird und den Hauptteil ausmacht. Für n - d -Streumessungen muss aber der Zähler gerade so

empfindlich eingestellt werden, denn bei grossen Streuwinkeln verliert das Neutron fast 90% seiner Energie. Es ergibt sich hier das heikle Problem, bei Anwesenheit eines grossen, teils hochenergetischen Untergrundes, wenige Neutronen niederer Energie zu zählen.

Eine wesentliche Schwierigkeit kommt bei der n - d -Streuung ferner davon her, dass Deuterium bei Zimmertemperatur ein Gas ist. Somit besteht ein Streukörper, der in mehreren cm^3 Volumen rund ein Mol Deuterium enthält, entweder aus verflüssigtem Deuterium oder aus einer Deuteriumverbindung. Der erste Fall ist nur mit relativ grossem Aufwand erreichbar, der zweite bringt den Nachteil mit sich, dass die Fremdatome zum hochenergetischen Untergrund beitragen und dass überdies Differenzmessungen nötig sind. Man sieht, dass nicht einfache Verbesserungen, sondern nur wesentliche Änderungen zum Ziele führen.

Die Methode, die wir nun beschreiben, gestattet, $P(\vartheta)$ für n - d -Streuung mit nur wenig Untergrund und in einem grossen Winkelbereich zu messen. Gleichzeitig erhalten wir auch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n-d}(\vartheta)$.

Ein wahres gestreutes Neutron hat eine ganz bestimmte (kurze) Zeit vor dem Erreichen des Zählers im Streukörper ein Deuteron gestossen. Für ein Untergrundneutron trifft dies im allgemeinen nicht zu. Auf diese (scheinbar triviale) Aussage gründet sich nun die Messmethode: Die Apparatur suche sich diejenigen Ereignisse heraus, die im Streukörper und im Neutronenzähler je ein Signal im richtigen Zeitabstand auslösen.

Dies geschieht in den eigentlichen Messungen dadurch, dass man Koinzidenzen zwischen den Rückstossdeuteronen und den gestreuten Neutronen feststellt. Zu Kontrollzwecken messen wir auch die Häufigkeitsverteilung der Flugzeiten (Flugzeitspektren) der Neutronen zwischen den Zählern.

b) Apparatur

1. Neutronenquelle. Polarisierte Neutronen werden mit Hilfe der D-D-Reaktion erzeugt. Es sind:

Deuteronenenergie 567 keV. Hochspannungseichung mit der Reaktion $\text{F}^{19}(p, \alpha \gamma)\text{O}^{16}$ durch Messung der Ausbeute der γ -Strahlen beim Beschuss eines dicken CaF_2 -Targets mit Protonen. Energiewerte der Resonanzen nach ^{16).}

Reaktionswinkel der D-D-Reaktion im Laborsystem: 45° .

Neutronenenergie 3,27 MeV.

Polarisationsgrad der D-D-Neutronen unter 45° : 11%.

Für weitere Einzelheiten siehe MEIER, SCHERRER und TRUMPY¹⁵⁾. Weitere Messungen der Polarisation der D-D-Neutronen sind unter ¹⁷⁾ zusammengestellt.

D^+ -Ionenstrom 14–20 μA , magnetisch analysiert.

Dünnes D_2O -Eistarget, 1/4- bis 1/3-Sättigungsdicke.

2. Streukörper. Das Hauptproblem besteht in der Herstellung eines Streukörpers, welcher mit einer Reaktionszeit von einigen 10^{-9} sec auf gestossene Deuteronen reagiert. Wir verwenden dazu einen flüssigen Szintillator der folgenden Zusammensetzung in Verbindung mit einem Du Mont 6292 oder RCA 6810 Photovervielfacher:

Deuterobenzol (C_6D_6)	99,3% D-Gehalt	} nicht deuteriert
<i>p</i> -Terphenyl	3 g/l	
POPOP	0,1 g/l	

Der H -Gehalt des fertigen Szintillators beträgt 1,3%.

Die Beimischungen zum Deuterobenzol und ihre Konzentrationen sind durch eine Reihe von mehr als 50 Versuchen mit gewöhnlichem Benzol bestimmt worden. Gesucht haben wir die maximale Lichtausbeute für 661-keV- γ -Strahlen gemessen mit einem RCA 5819 Photovervielfacher. Verschiedene Konzentrationen der folgenden Mischungen sind untersucht worden:

<i>p</i> -Terphenyl + POPOP	PBD + POPOP
+ α -NPO	+ α -NPO
+ DPH	+ DPH

Bezüglich Bezeichnungen und Formeln siehe BROOKS¹⁸).

Alle Proben sind 3 min lang mit reinem, trockenem, direkt der Flasche entnommenem Stickstoff durchrieselt worden. Dies erhöht die Lichtausbeute um ungefähr 20%.

Die höchste Lichtausbeute haben wir mit

Benzol	
<i>p</i> -Terphenyl	5 g/l
POPOP	0,1 g/l

erhalten. Da die Lichtausbeute bei 3 g/l *p*-Terphenyl nur wenig geringer ist (ungefähr 5%), wird im Hinblick auf einen wasserstoffarmen Szintillator eine Konzentration von nur 3 g/l gewählt.

Die Streukörperflüssigkeit ist in einen zylinderförmigen Behälter aus Messing mit einer Wandstärke von 1/10 mm eingeschlossen. Das Licht gelangt durch den Glasdeckel und einen kurzen Lichtleiter hindurch zum Photovervielfacher. Zur Abdichtung zwischen Messing und Glas wird ein Teflonring verwendet. Die Abmessungen werden als Kompromiss zwischen Intensität und Doppelstreuung wie folgt gewählt:

Streukörper: Länge 30 mm, Durchmesser 27 mm.

Lichtleiter: Länge 23 mm, Durchmesser von 35 mm auf 50 mm zunehmend.

3. Neutronenzähler. Die gestreuten Neutronen werden von NE 102 Plastik-Szintillatoren $40 \times 30 \times 16$ mm in Verbindung mit RCA 6810 Photoröhren gezählt. Die magnetische und zugleich elektrische Abschirmung besteht aus 0,4 mm Permalloy C und 0,8 mm Permalloy B.

Als Neutronenmonitor benutzen wir einen 2,5 mm dicken Anthrazen-kristall, der 160 mm vom D-D-Target entfernt in den Neutronenkanal eingebaut ist. Ein kleiner Teil der den Kanal durchfliegenden Neutronen erzeugt im Kristall einen Lichtblitz, der von einer 1P21-Photoröhre registriert wird. Es ist zu bemerken, dass die Stosszahl des Streukörpers kein gutes Mass für die Anzahl der Neutronen ist, da der Photovervielfacher wegen der geforderten Empfindlichkeit auf sehr geringe Lichtblitze viel thermischen Untergrund zählt.

4. Elektronischer Teil. Es werden 3 verschiedene elektronische Apparaturen verwendet, die sich in ihren Zeitaufösungen unterscheiden.

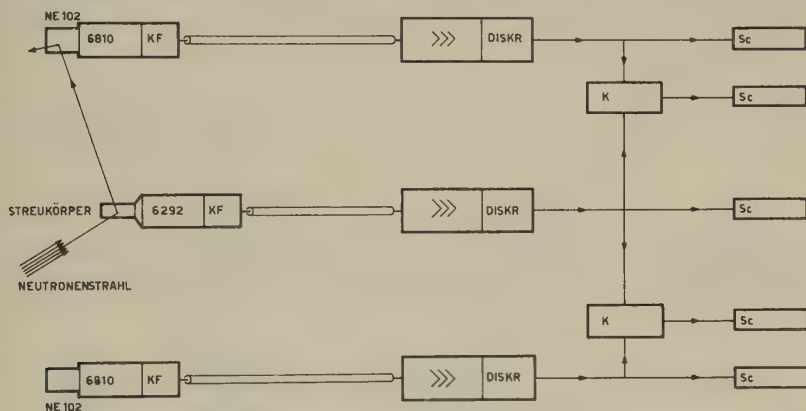


Fig. 2

Blockschema der langsamen Elektronik

KF: Kathodenfolger, DISKR: Diskriminator, K: Koinzidenzstufe, Sc: Impulsuntersetzer mit Diskriminator am Eingang.

Erste Apparatur: Koinzidenzmessungen auf 2 Kanälen. Auflösungszeiten: $2 \cdot 10^{-7}$ sec und $4 \cdot 10^{-7}$ sec. Figur 2 zeigt das Blockschema. Die Impulse der Photoröhren gelangen über Kathodenfolger auf die Kabel. Nach der Verstärkung in Breitbandverstärkern treiben sie integrale Diskriminatoren, die einheitliche Ausgangsimpulse auf die Diodenkoinzidenzstufe weitergeben.

Zweite Apparatur: Messung von Flugzeitspektren auf 20 Zeitkanälen. Figur 3 zeigt das Blockschema. Die negativen Impulse der Anode der RCA 6810 unterbrechen den Strom von ungefähr 20 mA der E180F-Begrenzerröhre. Die nun positiven Impulse des Kabels treiben EFP60-

Diskriminatoren¹⁹⁾. Diese geben einheitliche Pulse, welche in der Höhe durch Limiter und in der Länge durch kurzgeschlossene Kabel genau geformt werden. Eine E91H-Mischröhre überlagert die Rechtecke. Durch Integration der Ladung an der Anode der E91H entsteht dort ein Puls, dessen Höhe proportional der Überlappungszeit ist. Die rund 300fach verstärkten Impulse werden dem 20-Kanal-Analysator zugeführt, der direkt das gewünschte Flugzeitspektrum wiedergibt.

Dritte Apparatur: Koinzidenzmessungen auf 2 Kanälen. Auflösungszeiten: $4 \cdot 10^{-7}$ sec und $2 \cdot 10^{-8}$ sec. Diese Apparatur setzt sich aus den ersten beiden je zur Hälfte zusammen. Verwendet man an Stelle des 20-Kanal-Analysators einen integralen Diskriminator, so hat man eine Koinzidenzstufe mit einer Auflösungszeit bis $3,5 \cdot 10^{-8}$ sec.

Charakteristiken der Elektronik. Da die langsame Koinzidenzeinrichtung völlig konventionell aufgebaut ist, verzichten wir auf eine nähere Beschreibung und geben im folgenden einige Charakteristiken der Flugzeitmessapparatur.

Die vom Photovervielfacher gelieferten Impulse von monoenergetischen und gleichwertig zu behandelnden Neutronen können in ihrer

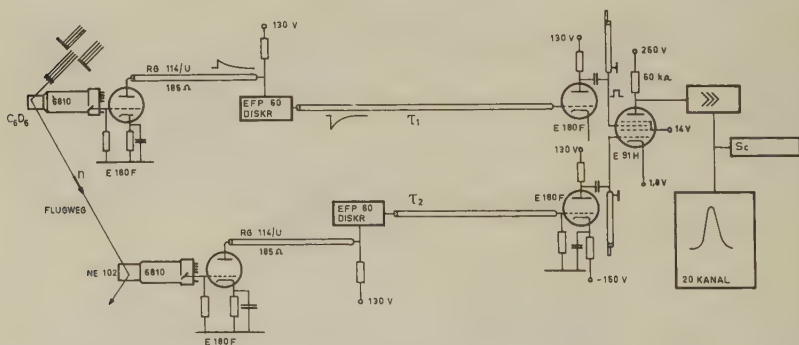


Fig. 3

Anordnung für Flugzeitmessungen. Der 20-Kanal-Analysator nimmt direkt das Flugzeitspektrum auf. Sc: Impulsübersetzer mit Diskriminator am Eingang.

Ohne den 20-Kanal-Analysator hat man eine schnelle Koinzidenzstufe.

Grösse stark verschieden sein. Es ist deshalb besonders wichtig, festzustellen, dass gemessene Flugzeiten nicht durch verschiedene Impulshöhen verfälscht werden. Die Hauptschwierigkeit liegt bei den Diskriminatoren. Es ist grundsätzlich nicht möglich, einen Diskriminator zu bauen, der auf verschieden hohe Impulse exakt gleich schnell anspricht. Grosse Verzögerungen treten besonders für Impulse auf, die die Ansprechschwelle gerade noch überschreiten.

Dies zeigt Figur 4. Aufgetragen ist die Zeitverzögerung der Ausgangsimpulse des EFP60-Diskriminators in Funktion der Impulshöhe am Eingang. Fast alle Information tragenden Impulse haben durch die Begrenzer eine Höhe von 3,8 V erhalten und werden somit durch die Dis-

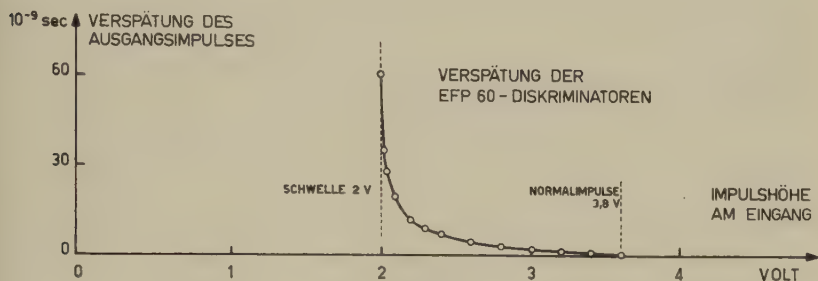


Fig. 4

Verspätung der Ausgangsimpulse der EFP60-Diskriminatoren gegenüber den Eingangsimpulsen in Funktion der Eingangsimpulshöhe, gemessen mit künstlichen Impulsen eines Quecksilberschalters, deren Anstiegszeit vernachlässigbar ist.

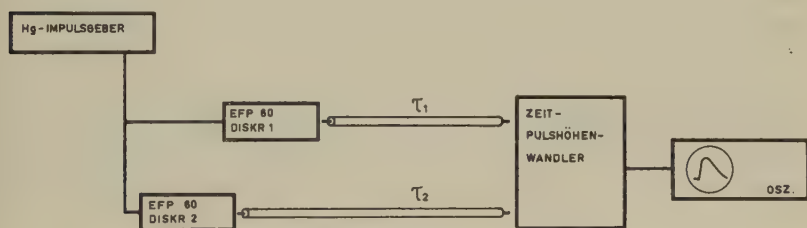


Fig. 5

Anordnung für die Messung der Linearität der Zeit - Pulshöhenverwandlung.

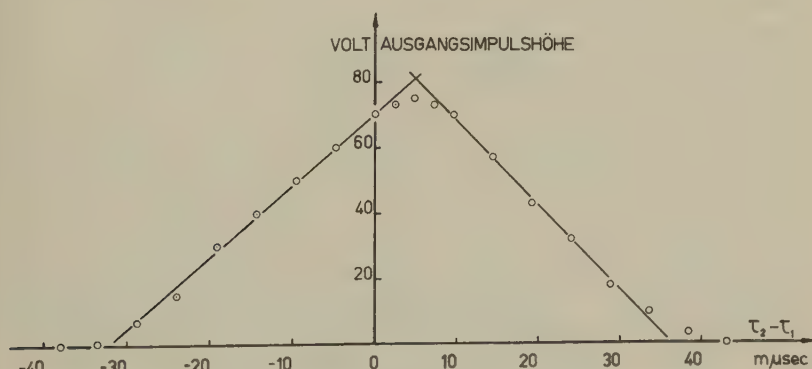


Fig. 6

Linearität zwischen Ausgangsimpulshöhe des Zeit-Pulshöhenwandlers und Zeitdifferenz der Eingangssignale mit künstlichen Impulsen gemessen.

kriminatoren um weniger als 10^{-9} sec verzögert. Zur Messung der Kurve werden künstliche Impulse eines Quecksilberschalters mit vernachlässigbar kurzem Anstieg verwendet. Die Zeit wird mit einem Oszillographen mit $1 \text{ mm}/\mu\text{sec}$ Laufgeschwindigkeit bestimmt.

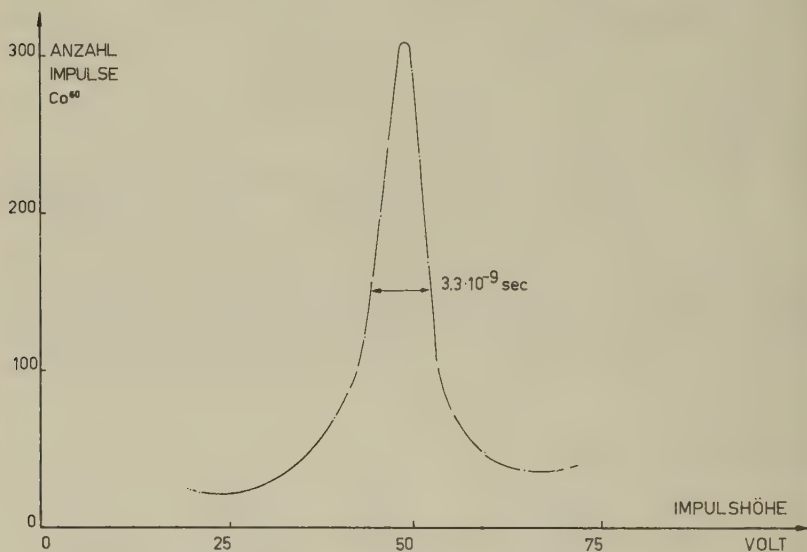


Fig. 7

Zeitspektrum gleichzeitiger Impulse, ausgelöst durch γ -Quantenpaare von Co^{60} .

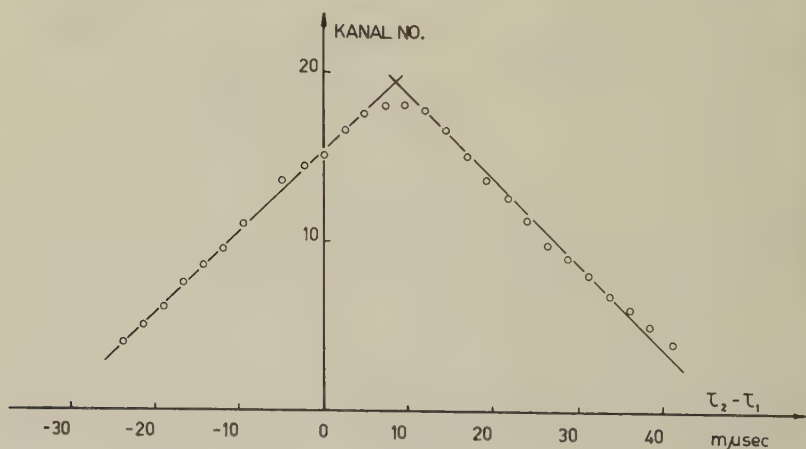


Fig. 8

Häufigste Impulshöhe am Ausgang des Zeit-Pulshöhenwandlers in Funktion der Verzögerung in einem der Messkanäle. (Lage der Spitze in Fig. 7.)

Ferner ist die Linearität der Ausgangsimpulshöhe des Zeit-Pulshöhenwandlers in Funktion des Zeitabstandes der beiden Impulse von Interesse. Figur 5 zeigt die Messanordnung. Pulse des Quecksilberschalters werden gleichzeitig auf beide EFP60-Diskriminatoren gegeben. Ihre Ausgangsimpulse gelangen über Kabel mit verschieden wählbarer Längendifferenz in den Zeit-Pulshöhenwandler, dessen Ausgangsimpulse mit einem Oszillographen gemessen werden. Figur 6 zeigt die Höhe dieser Ausgangssignale in Funktion der Laufzeitdifferenz $\tau_2 - \tau_1$ zwischen den Diskriminatoren und dem Zeit-Pulshöhenwandler.

Zur Prüfung der gesamten elektronischen Apparatur haben wir vor beide Zähler eine Co^{60} -Quelle gebracht. Diese emittiert paarweise γ -Quanten mit vernachlässigbar kleinem Zeitabstand. Figur 7 zeigt das registrierte Zeitspektrum. Die Halbwertsbreite beträgt $3,3 \cdot 10^{-9}$ sec. Der grösste Anteil daran rührt von Laufzeitschwankungen der Elektronen in der RCA 6810 Photoröhre her. Die Zeitauflösung ist bei weitem genügend gut, um zwei Flugzeitgruppen ähnlicher Intensität von 10^{-8} sec Zeitabstand zu trennen.

Ändert man die Laufzeitdifferenz $\tau_2 - \tau_1$ (Fig. 3), so verschiebt sich das Zeitspektrum von Figur 7. Figur 8 gibt den Zusammenhang zwischen der Lage der Spitze von Figur 7 und der Zeitdifferenz.

Eine ebenfalls lineare Beziehung erhält man, wenn man die häufigste Ausgangsimpulshöhe in Funktion der Neutronenflugzeit zwischen den beiden Zählern (Fig. 3) aufträgt. Vergleiche dazu auch H.-J. GERBER, M. BRÜLLMANN, D. MEIER²⁰).

c) Herstellung von deuteriertem Benzol

Zur Herstellung des deuterierten Benzols ist ein Verfahren gewählt worden, welches auf einfache Weise und in einem einzigen Arbeitsgang erlaubt, die gewünschte Menge von rund 30 cm^3 mit einem Deuteriumgehalt von mindestens 98% zu erhalten. Die Methode ist schon 1936 von KLIT und LANGSETH²¹) vorgeschlagen und untersucht worden. Wegen des geforderten hohen Deuteriumgehaltes sind apparative Verbesserungen notwendig gewesen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER, D. MEIER²²). Wir beschränken uns hier auf einige wichtige Punkte.

Wegen des Aufwandes, den eine Totalsynthese von C_6D_6 bietet, nimmt man gewöhnliches Benzol C_6H_6 und ersetzt die H-Atome durch D-Atome. KLIT und LANGSETH schlagen dafür die Reaktion



vor, deren Gleichgewicht auf der Seite des deuterierten Produktes liegt.

Man kann nun in einem einzigen Schritt praktisch alle H-Atome durch D-Atome austauschen, wenn man kontinuierlich reines, gasförmiges DCl in Benzol einleitet und das entsprechende Gasgemisch von HCl und DCl wegführt. Dieses Gemisch entspricht dem obigen Gleichgewicht, falls man das Gas genügend lang (Größenordnung $1/10$ sec) in gutem Kontakt mit der Flüssigkeit lässt. Unter diesen Bedingungen lässt sich der Deuterierungsgrad des Endproduktes aus den Substanzmengen berechnen. Man erhält für 50 cm³ Benzol bei einem zweifachen DCl-Überschuss (entspricht 60 cm³ D₂O) einen Deuterierungsgrad von 99,4%, wenn man die

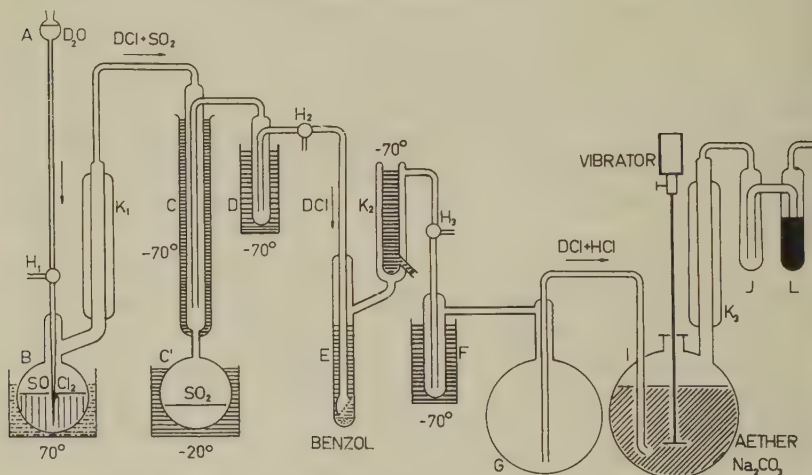


Fig. 9

Deuterieranlage für Benzol

A: Vorratsgefäß für D₂O, B: Reaktionskolben für DCl-Produktion, C und C': SO₂-Kühlfälle mit niedriger DCl-Absorption, D: SO₂-Kühlfälle, E: Reaktionsgefäß für den H-D-Austausch. Bezüglich der richtigen Dosierung von AlCl₃ als Katalysator siehe ²²). K₂: Benzolrückflusskühler, F: Kühlfälle, G und J: Sicherheitsgefäße gegen Flüssigkeitsrückströmung, I: Deuteriumaufbereitung, K₁, K₃: Wasserkühler, L: Gefäß mit Indikator.

Gleichgewichtskonstante der Reaktion gleich 1,6 setzt und DCl von 99,5% D-Gehalt zur Verfügung hat. Aus Sicherheitsgründen haben wir einen 6fachen Überschuss gewählt.

Experimentell macht sich hier der hohe Dampfdruck von Benzol (100 mm Hg bei Zimmertemperatur) unangenehm bemerkbar, indem der Gasstrom während der langen Versuchsdauer von rund 60 Stunden die gesamte Benzolmenge wegtransportieren würde. Wir haben deshalb den Kühler K₂ von Figur 9 hinter dem Reaktionsgefäß E, in dem der Austausch stattfindet, so konstruiert, dass das von ihm ausgefrorene, noch unvollständig deuterierte Benzol nach kurzem Entfernen des Kühlmittels zurückfällt und weiter deuteriert wird.

DCI wird aus D_2O und $SOCl_2$ hergestellt:



Das Hauptproblem besteht in der sauberen Trennung von DCl und SO_2 . Will man nämlich in einer Kühlfalle die beiden Gase durch Kondensieren von SO_2 bei $-70^\circ C$ trennen, so verliert man das meiste DCl dadurch, dass es sich im verflüssigten SO_2 löst. Wir haben deshalb eine besondere Kühlfalle konstruiert, die in Figur 9 mit C und C' bezeichnet ist. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Temperatur. Im oberen Teil C kondensiert das SO_2 bei $-70^\circ C$ und fließt in das Gefäß C', das sich auf $-20^\circ C$, d. h. $10^\circ C$ unter dem Sdp. von SO_2 , befindet. Dadurch erhält man eine Trennung, die $-70^\circ C$, aber eine Absorption, die nur $-20^\circ C$ entspricht.

Der restliche Teil der Apparatur dient der Rückgewinnung des überschüssigen D_2O . Das aus dem Reaktionsgefäß E ausströmende Gemisch von DCl und HCl wird in Äther absorbiert und gleichzeitig mit Soda neutralisiert*). Aus dem so entstandenen Hydrogenkarbonat kann nachher das Wasser durch Ausheizen im Vakuum zurückgewonnen werden.

Den D-Gehalt unseres Benzols haben wir durch Infrarot-Absorption bestimmt. Figur 10 zeigt das Frequenzgebiet um die $\nu(CH)$ -Bande. Die punktierte Kurve stammt von unserem deuterierten Benzol, die ausgezogene von einem Gemisch von 97,4 Mol-% desselben mit 2,6 Mol-% gewöhnlichen Benzols. Die Auswertung dieser Kurven ergibt für unser Produkt einen Deuteriumgehalt von $99,3^{+0,2}_{-0,3}\%$.

d) Versuchsmessungen, Diskussion der Methode

1. Energieabhängigkeit der Zählwahrscheinlichkeit. Wird ein Neutron an einem leichten Kern gestreut, so hängt seine Energie nach der Streuung stark vom Streuwinkel ab. Figur 11 gibt diese Energien in Funktion des Streuwinkels im Laborsystem für die Streuung an einem Kohlekern (C), an einem Deuteron (D) und an einem Proton (H) für ein Neutron der Einfallsenergie 3,27 MeV.

Nun ist der Wirkungsquerschnitt für n - p -Streuung sehr gut bekannt und gegeben durch

$$\sigma_{n-p} = \begin{cases} \frac{\sigma_{\text{Tot}}}{\pi} \cos \beta & \text{für } 0 \leq \beta \leq \pi/2 \\ 0 & \text{für } \pi/2 \leq \beta \leq \pi. \end{cases}$$

Eine kleine Abweichung davon ergibt sich in der Nähe von $\beta = \pi/2$ infolge der Ungleichheit der Neutron- und Protonmasse. Figur 12 gibt σ_{n-p} in Funktion von $\cos \beta$ im Laborsystem.

*) Nach einem Vorschlag von Prof. Hs. H. GÜNTARD.

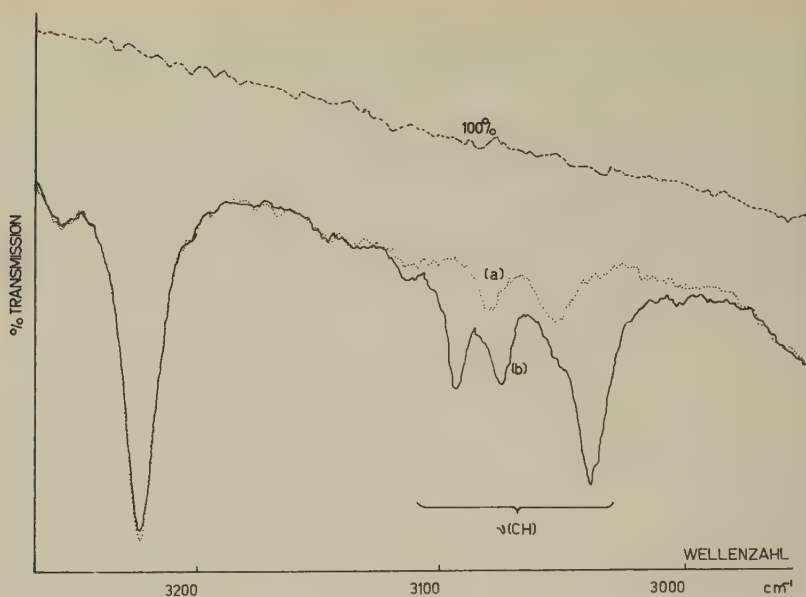


Fig. 10

Gebiet um die $\nu(\text{CH})$ -Bande von (a) Benzol- d_6 und (b) einem Gemisch von 97,4 Mol-% Benzol- d_6 mit 2,6 Mol-% Benzol.

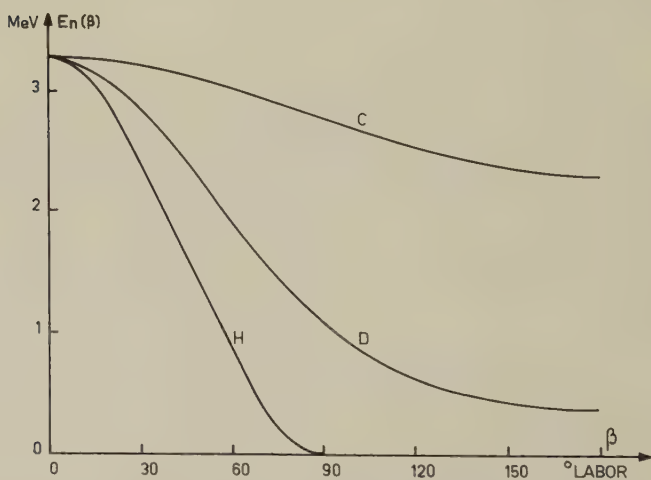


Fig. 11

Energie von gestreuten Neutronen der Einfallenergie 3,27 MeV nach der Streuung an Kohle (C), Deuterium (D) und Wasserstoff (H) in Funktion des Streuwinkels. Energie und Winkel im Laborsystem.

Misst man nun mit einem Streukörper aus gewöhnlichem Benzol die Anzahl der Koinzidenzen $K(\beta)$ der Apparatur nach Figur 2 in Funktion des Streuwinkels β und stellt man die Diskriminatoren so ein, dass keine Kohlerückstöße gezählt werden (was für nicht zu kleine Winkel β immer möglich ist), so erhält man

$$K(\beta) = \text{konst.} \cdot \sigma_{n-p}(\beta) \cdot \varepsilon_n(E_n[\beta]) \cdot \varepsilon_p(E_{no} - E_n[\beta]). \quad (5)$$

Darin bedeuten $\varepsilon_n(E_n[\beta])$ die Ansprechwahrscheinlichkeit des Neutronenzählers für Neutronen der Energie E_n , die ihrerseits eine Funktion des Streuwinkels β ist, $\varepsilon_p(E_{no} - E_n[\beta])$ die Ansprechwahrscheinlichkeit des Streukörperzählers für die entsprechenden Rückstossprotonen, E_{no} die Energie der einfallenden Neutronen. Wir erwarten für nicht zu kleine Rückstossenergien, d. h. nicht zu kleine Streuwinkel, dass die Ansprechwahrscheinlichkeit $\varepsilon_p = 1$ ist, und verifizieren dies, indem wir nach-

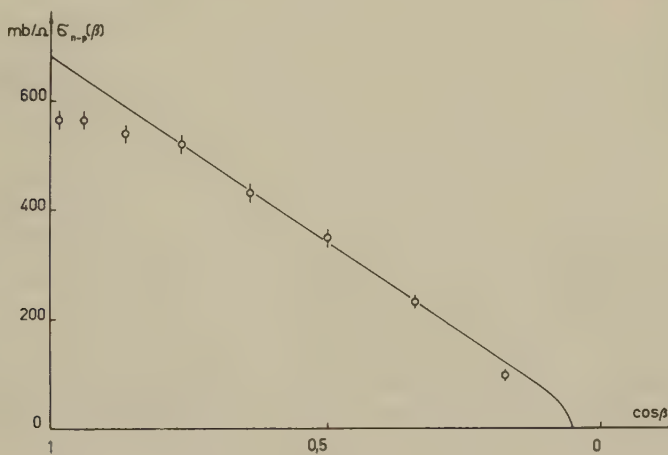


Fig. 12

Ausgezogene Kurve: n - p -Wirkungsquerschnitt im Laborsystem. Messpunkte: Koinzidenzrate $K(\beta)$ der Apparatur nach Fig. 2 für einen Streukörper aus gewöhnlichem Benzol, korrigiert für Mehrfachstreuung im Streukörper. Die Messung dient zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der Zähler.

sehen, dass die entsprechenden Messpunkte in Figur 12 sich nicht verschieben, wenn wir die Photovervielfacher-Hochspannung ändern.

Dann ergibt sich aus (5):

$$\varepsilon_n(E_n[\beta]) = \text{konst.} \cdot \frac{K(\beta)}{\sigma_{n-p}(\beta)} \quad (\text{siehe Fig. 13})$$

In Fig. 13 ist die Ansprechwahrscheinlichkeit ε_n des Neutronenzählers in Funktion der Neutronenenergie E_n aufgetragen.

Aus der Abweichung der Messpunkte in Figur 12 bei kleinen Winkeln kann man über ϵ_p und ϵ_n einzeln nichts schliessen, da ϵ_p bei kleinen Rückstossenergien nicht mehr gleich eins ist.

Ebenso verifiziert man experimentell, dass eine Erniedrigung der Hochspannung des Neutronendetektors den Bereich der Energieunabhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit (Fig. 13) auf der Seite der niederen Energien verkürzt und alle Werte zudem verkleinert.

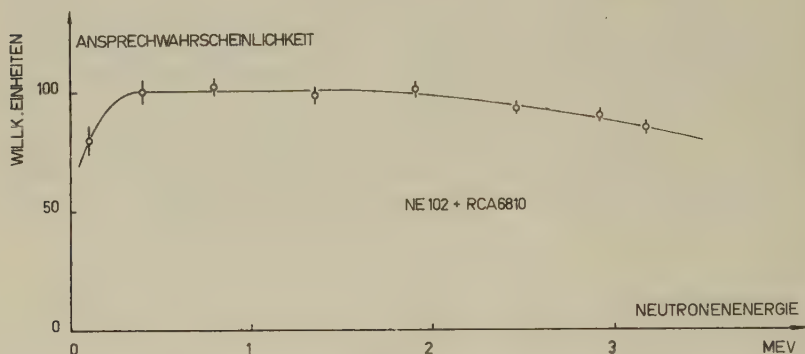


Fig. 13

Ansprchwahrscheinlichkeit ϵ_n des Neutronenzählers in Funktion der Neutronenenergie.

Nach den Figuren 11 und 13 schliessen wir, dass unser Neutronenzähler die unter allen Winkeln an Deuteronen gestreuten Neutronen mit nahezu konstanter Wahrscheinlichkeit zählt.

Wir müssen uns noch davon überzeugen, dass Kohlenstoffrückstösse vom Streukörperzähler nicht registriert werden. Dazu beachten wir, dass der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung von 3,27-MeV-Neutronen an Kohle nahezu symmetrisch bezüglich 90° und stark anisotrop ist¹⁵⁾ und dass ferner der differentielle Wirkungsquerschnitt für die n - p -Streuung gleich null ist für Winkel $\beta \geq 90^\circ$. Falls unsere Apparatur Kohlestreuungen zählte, müsste die Winkelverteilung der Koinzidenzen der am gewöhnlichen Benzol gestreuten gegen hinten stark ansteigen, um so mehr noch, als die Energie der gestossenen Kohlekerne mit zunehmendem Winkel β wächst. Figur 14 zeigt eine solche Winkelverteilung. Die Koinzidenzen unter Streuwinkeln $\beta > 90^\circ$ zeigen diesen charakteristischen Verlauf nicht. Ihr Vorhandensein und ihre Anzahl wird im Zusammenhang mit Mehrfachstreuung und Untergrund eingehend diskutiert.

Eine weitere Eigenschaft der an Kohle einfach gestreuten Neutronen wäre ihre bestimmte Flugzeit zwischen Streukörper und Zähler. Wir haben mit unserer Flugzeitapparatur die Koinzidenzen der an gewöhn-

lichem Benzol gestreuten Neutronen für $\beta > 90^\circ$ analysiert und auch mit erhöhten Empfindlichkeiten der Zähler keine entsprechende Gruppe gefunden. Die Apparatur lässt sich leicht prüfen durch Messung der n - p -Streuung in Vorwärtsrichtung. Figur 15 zeigt das Flugzeitspektrum der am gewöhnlichen Benzolstreukörper gestreuten Neutronen unter 40° und unter 140° . Aus der Eichkurve Figur 8, der aus Figur 11 berechneten Flug-

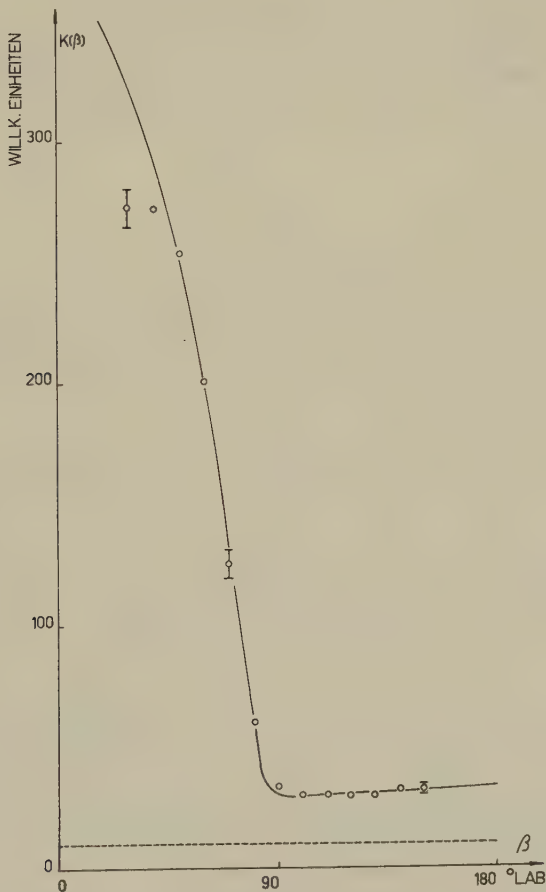


Fig. 14

Wahre Koinzidenzen zwischen Rückstossprotonen und gestreuten Neutronen ohne Berücksichtigung der energieabhängigen Ansprechwahrscheinlichkeit des Neutronenzählers. Ausgezogene Kurve: Berechnete Summe von einfach gestreuten und mehrfachgestreuten Neutronen und einem restlichen Koinzidenzuntergrund. Gestrichelte Kurve: Restlicher Koinzidenzuntergrund. Die Figur demonstriert Grösse und Isotropie dieses Untergrundes für $\beta > 90^\circ$ und die annähernd erfüllte Energiekonstanz der Ansprechwahrscheinlichkeit des Neutronenzählers.

zeit der Neutronen und der Laufzeitdifferenz $\tau_2 - \tau_1$ auf den Kabeln lässt sich der Ort bestimmen, an dem die «Kohlegruppe» erscheinen müsste.

Könnte man die Kohlestöße registrieren, so hätte man eine elegante experimentelle Methode, um die Polarisierung der an Deuteronen gestreuten Neutronen direkt mit der Polarisierung der an Kohle gestreuten zu vergleichen. Man müsste dazu die Asymmetrie der beiden entsprechenden Neutronengruppen, die je nach Streuwinkel bis etwa 10^{-8} sec auseinanderliegen, gleichzeitig messen.

Koinzidenzmessungen führen wir auf 2 Kanälen durch. Dabei stehen die Zähler symmetrisch zum einfallenden Strahl. Nach einem kurzen

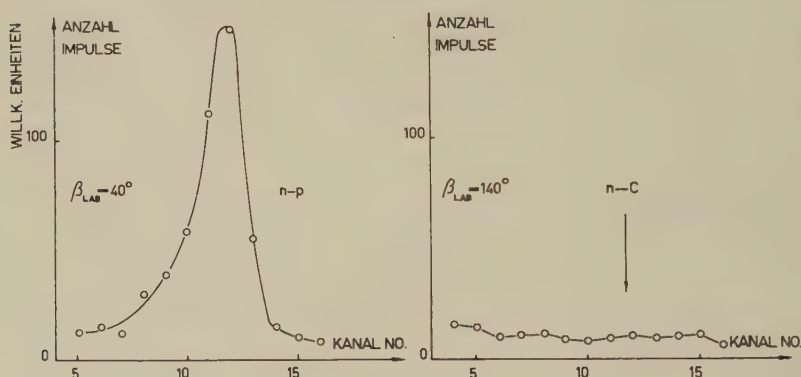


Fig. 15

Flugzeitspektren der am gewöhnlichen Benzol gestreuten Neutronen. Links: Streuwinkel $\beta = 40^\circ$, rechts: Streuwinkel $\beta = 140^\circ$. Der Pfeil zeigt, wo die an den Kohlekernen gestreuten Neutronen erscheinen müssten.

Abstand Streukörper–Detektor: 22 cm

Messintervall werden sie vertauscht. Es sei hier bemerkt, dass die Verwendung von 2 Zählern nicht nur wegen des Gewinnes an Information angebracht ist, sondern es mitteln sich auch gewisse Schwankungen heraus, die sich auf beide Zähler gleich auswirken. So z. B. Intensitätsschwankungen des Strahles und Empfindlichkeitsänderungen des Streukörperkanales.

2. Justierungen. Für Polarisationsmessungen ist eine einwandfrei justierte Anordnung von Neutronenquelle, Kollimator, Streukörper und Detektor besonders wichtig, da Justierfehler im allgemeinen Asymmetrien vortäuschen. Figur 16 zeigt schematisch die Anordnung von D-D-Target mit seinem Mittelpunkt S , Bleikollimator mit seiner Achse x , Streukörper mit Mittelpunkt M , Neutronendetektor mit Drehachse D und Nullrichtung 0 der Teilkreisskala. Für die ideal justierte Apparatur wäre $a = b = c = \beta_0 = 0$.

Zunächst ist es leicht, mit Schublehre und Lot den Targetmittelpunkt auf die gewünschte Höhe vor den Kanaleingang zu bringen, da der Brennfleck und somit S nach einiger Zeit Bestrahlung sichtbar bleibt. In der

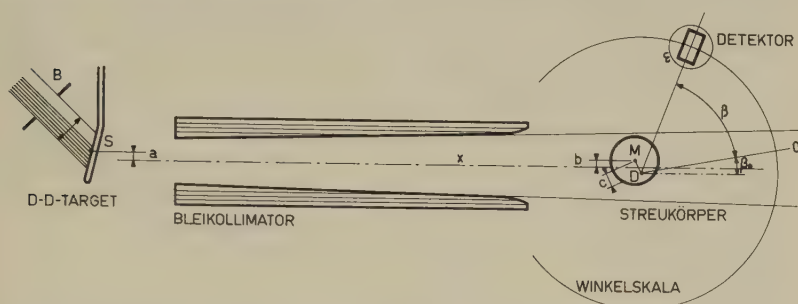


Fig. 16

Schematische Darstellung der gegenseitigen Lage von D-D-Target, Bleikollimator, Streukörper und Detektor

B: Eintrittsblende des Deuteronenstrahles, *S*: Mittelpunkt der D-D-Target, *x*: Achse des Kanals, *M*: Mittelpunkt des Streukörpers, *D*: Drehachse des Detektors, *ε*: Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors, 0: Nullrichtung der Winkelskala. Der Deuteronenstrahl ist schmäler als die Blendenöffnung *B* und wird im Interesse einer stabilen Eistarget innerhalb *B* hin- und herbewegt.

Tabelle I ist die Genauigkeit angegeben. Die Richtung der Verbindung *SM* ist dadurch bis um etwa ± 2 Bogenminuten unbestimmt. *SM* ist auch die mittlere Neutronenstrahlrichtung auf dem Streukörper, falls man die

Tabelle I

Zusammenstellung der Justiergenauigkeiten. Angegeben sind die Parameter der Fig. 16, die Messmethoden, die restlichen Werte der Parameter und der Einfluss, den sie auf andere Größen ausüben.

Parameter	Methode	Wert	Einfluss
<i>a</i>	Schublehre Lot	$0 \pm 0,3 \text{ mm}$	Mittlere Strahlrichtung der Neutronen auf dem Streukörper: ± 2 Bogenminuten. (')
<i>b</i>	Spitzenhöhe des Kanalprofils Messuhr $\pm 0,005 \text{ mm}$	$0 \pm 0,05 \text{ mm}$	Mittlere Strahlrichtung der Neutronen auf dem Streukörper: $\pm 0,3$ Bogenminuten
<i>c</i>	Schublehre	$0 \pm 0,05 \text{ mm}$	Gemessene Polarisation $\pm 1,3\%$
β_0	Symmetrie der <i>n-p</i> -Streuung	$2,0' \pm 3'$	Gemessene Polarisation: $(+2,2 \pm 3)\%$
ε	Zentrierte Co^{60} -Quelle an Stelle des Streukörpers	$-1,7^0_{00}$ $+1,0^0_{00}$	$-1,6\%$ (schneller Kanal) gemessene Polarisation $+1\%$ (langsamer Kanal) gemessene Polarisation

Neutronenproduktion homogen voraussetzt und von der Targetneigung gegenüber der Vertikalen sowie der Anisotropie der D-D-Reaktion im Laborsystem absieht. Diese Unbestimmtheit von 2 Bogenminuten ist aber für das Experiment belanglos. Infolge der Ausdehnung des Targets und des Streukörpers beträgt der Winkel zwischen den *extremen* Richtungen der Neutronen, die auf den Streukörper auftreffen, 3° . Da wir annehmen müssen, dass sich das Polarisationsvermögen der *n-d*-Streuung, $P(\beta)$ über dieses Winkelintervall nicht wesentlich ändert, können wir davon absehen. Dasselbe gilt auch für den Raumwinkel Streukörper-Detektor. Viel störender wirken die (viel kleineren) Schwankungen der *mittleren* Strahlrichtung, auf die wir später zurückkommen.

Ebenfalls mit einer Schublehre lässt sich die Übereinstimmung von D und M prüfen.

Bewegt man nun den Zähler durch den Neutronenstrahl hindurch, so findet man eine Intensitätsverteilung gemäss Figur 17, die wir «Kanalprofil» nennen. Die Einbuchtung oben ist der Schatten des Streukörpers. Die Höhe der Intensitätsmaxima ist sehr empfindlich auf geringe Verschiebungen des Streukörpers nach oben oder unten und gestattet deshalb eine präzise Bestimmung der richtigen Lage. Die gestrichelte Kurve von Figur 17 entspricht $\Delta b = 0,05$ mm, gemessen mit einer Messuhr, die noch Bruchteile von 0,01 mm abzulesen gestattet.

Die Nullrichtung der Winkelteilung der β -Skala erhält man durch Messen des symmetrischen *n-p*-Wirkungsquerschnittes, womit man β_0 auf einige Bogenminuten genau bestimmen kann. Eine solche Präzision ist tatsächlich nötig, falls der differentielle Wirkungsquerschnitt stark winkelabhängig ist. Das folgende Beispiel belegt dies: Nach beendeter Justierung haben wir zu Kontrollzwecken das Polarisationsvermögen der *n-p*-Streuung $P(\beta)$ für $\beta = 64^\circ$, welches null ist, gemessen und erhalten $(+ 2,2 \pm 3)\%$ als Mittel der beiden Zählkanäle. Interpretiert man diesen Wert als Winkelfehler, so erhält man dafür $\beta_0 = 2,0 \pm 3$ Bogenminuten! Für *n-d*-Streuung in Rückwärtsrichtung $\beta > 90^\circ$ hingegen ist eine solche Genauigkeit nicht notwendig, da dort der differentielle Wirkungsquerschnitt praktisch winkelunabhängig ist²³⁾.

Wir haben noch verifiziert, dass die Ansprechwahrscheinlichkeit ε der beweglichen Zähler für $\beta = 90^\circ$ und $\beta = 270^\circ$ gleich ist, indem wir an ihnen selbst eine Co^{60} -Quelle befestigt haben. Ferner haben wir eine mechanisch zentrierte, nahezu punktförmige Quelle an den Ort des Streukörpermittelpunktes gebracht und deren «Polarisation» aus den Einzelstosszahlen bestimmt. Deutet man den Unterschied der Stosszahlen unter $\beta = 90^\circ$ und $\beta = 270^\circ$ als Änderung der Ansprechwahrscheinlichkeit der Apparatur, so erhält man Abweichungen von nur $+ 1,00/_{00}$ bzw. $- 1,70/_{00}$. Dies ist auch ein Test für die Stabilität der Elektronik.

Es bleibt noch die Stabilität der mittleren Neutronenflugrichtung zu

diskutieren. Unser D-D-Target besteht aus einem dünnwandigen, mit flüssiger Luft gekühlten Kupferrohr von rechteckigem Querschnitt, auf das eine D_2O -Eisschicht aufgedampft ist. Infolge der Erwärmung durch den Deuteronenstrom verdampft die Eisschicht, sie wird inhomogen und der Neutronenstrahl instabil. Aus diesem Grunde wird der Deuteronenstrahl magnetisch mit 50 Hz innerhalb der Blende B hin- und herbewegt

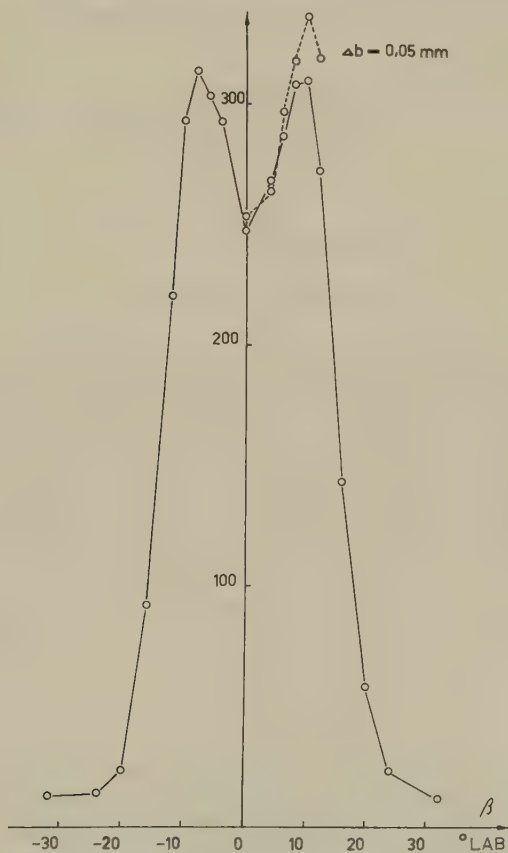


Fig. 17

Kanalprofil. Einzelstosszahl in Funktion der Winkelstellung des Neutronendetektors. Die gestrichelte Kurve entspricht einer Verschiebung des Streukörpers von 0,05 mm. Ordinate: willkürliche Einheiten.

(Fig. 16). Kanalprofil und Polarisationsmessungen an Protonen sind nun sehr empfindlich auf dieses Ausbrennen des Targets und haben uns dazu gedient, den maximal zulässigen Deuteronenstrom zu bestimmen. Dieser beträgt rund $25 \mu\text{A}$. Im Interesse eines stabilen Neutronenstrahles ist für alle Polarisationsmessungen ein Strom von $14\text{--}20 \mu\text{A}$ verwendet worden.

e) *Messung, Auswertung, Korrekturen, Nebeneffekte, Messfehler*

Auf einen zylindrischen Streukörper (Radius R , Länge $2h$), der aus 2 Sorten von Atomen bestehe, falle ein Strahl der Energie E_0 und der Intensität N_0 pro cm^2 Querschnittsfläche und sec. $N_i(\beta)$ sei die Anzahl der Neutronen, die den Körper nach einmaliger Streuung an den Kernen der Substanz i unter dem Winkel β pro sec in den Raumwinkel 1 verlassen. a und b seien die Strecken, die das Neutron vor und nach der Streuung im Körper zurücklegt.

$$N_i(\beta) = \sigma_i(\beta) \cdot N_0 \cdot n_i \cdot I(\beta)$$

$$I(\beta) = \int_{\text{Streukörper}} e^{-\left(\frac{a}{\lambda'} + \frac{b}{\lambda''}\right)} dV$$

$$\frac{1}{\lambda'} = n_1 \sigma_{1\text{Tot}}(E_0) + n_2 \sigma_{2\text{Tot}}(E_0)$$

$$\frac{1}{\lambda''} = n_1 \sigma_{1\text{Tot}}(E_n) + n_2 \sigma_{2\text{Tot}}(E_n)$$

n_i bedeutet die Anzahl der Kerne pro cm^3 der Sorte i ($i = 1, 2$), $\sigma_{i\text{Tot}}$ der entsprechende totale Wirkungsquerschnitt bei der Energie E_0 bzw. E_n des Neutrons vor und nach der Streuung, $\sigma_i(\beta)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt der Kerne der Substanz i . Mit Hilfe von Reihen wurde $I(\beta)$ für den ebenen Fall und eine einheitliche mittlere Weglänge $\lambda = \lambda' = \lambda''$ berechnet. Kurven finden sich im Anhang.

Nimmt man an, das Verhältnis der Anzahl der $(k+1)$ -fach zur Anzahl der k -fach gestreuten Neutronen sei $q(k)$, so erhält man

$$I_0 = I (1 + q(1) + q(1) q(2) + q(1) q(2) q(3) + \dots + q(1) \dots q(n) + \dots)$$

mit

$$I_0 = \int_{\text{Streukörper}} e^{-\frac{a}{\lambda'}} dV$$

I_0 ist die zu I analoge Grösse für die Neutronen, die mindestens eine Streuung erleiden. Die Verhältnisse $q(k)$ lassen sich nicht geschlossen bestimmen. Sie hängen in komplizierter Weise vom Energieverlauf der differentiellen Wirkungsquerschnitte ab und von der Geometrie des Streukörpers. Ist hingegen $q(k) \ll 1$ für alle k , so erscheint es in unserem Falle plausibel

$$q = q(1) = \dots = q(n) = \dots \text{ zu setzen.}$$

Die Genauigkeit dieser Annahme liesse sich nur durch einen enormen Rechenaufwand bestimmen. Wir kommen später auf diese Frage zurück. Man erhält weiter

$$q = \frac{I_0 - I}{I_0}.$$

Wir berechnen nun die Winkelverteilung derjenigen Neutronen, die mehrfach gestreut worden sind, wobei wir berücksichtigen, dass bei einer ersten Streuung an den Kernen der Substanz 1 eine Polarisation auftreten kann.

$W_n(\beta, \varphi)$ sei die Winkelverteilung der n -fach gestreuten Neutronen. Diejenige nach einer weiteren Streuung lautet dann:

$$W_{n+1}(\beta, \varphi) = c_{n+1} \int W_n(\beta_n, \varphi_n) \cdot \left(g_1 \frac{\sigma_1(\beta')}{\sigma_{1\text{Tot}}} + g_2 \frac{\sigma_2(\beta')}{\sigma_{2\text{Tot}}} \right) \cdot \sin \beta_n d\beta_n d\varphi_n \quad (6)$$

c_{n+1} ist ein Normierungsfaktor. Die Gewichtungsfaktoren g_i sind die lokalen, relativen Wahrscheinlichkeiten für eine Streuung an der Substanz i .

$$g_i = \frac{n_i \sigma_{i\text{Tot}}}{n_1 \sigma_{1\text{Tot}} + n_2 \sigma_{2\text{Tot}}} \quad (i = 1, 2).$$

Zwischen den Winkeln $\beta, \varphi, \beta_n, \varphi_n$ und β' besteht die Beziehung

$$\cos \beta' = \cos \beta_n \cos \beta + \sin \beta_n \sin \beta \cos(\varphi_n - \varphi).$$

Man beachte nun, dass die Integralformel (6) formal mit einem bekannten Integralsatz über Kugelfunktionen übereinstimmt²⁴⁾. Dies legt nahe, für die differentiellen Wirkungsquerschnitte σ_1 und σ_2 für die erste bzw. zweite Substanz zu setzen:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k^1 P_k(\cos \beta_1) + P_e \cos \varphi_1 \cdot \sum_{k=1}^{\infty} b_k^1 P_k^1(\cos \beta_1) \\ \sigma_2 &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k^2 P_k(\cos \beta') \end{aligned} \quad (7)$$

P_k und P_k^1 sind die üblichen Kugelfunktionen²⁴⁾ mit

$$P_k^1(\cos \vartheta) = \sin \vartheta \frac{dP_k(\cos \vartheta)}{d(\cos \vartheta)}.$$

Durch mehrmalige Anwendung von (6) erhält man mit (7) für den Fall, dass nur in der ersten Streuung ein Polarisierungseffekt auftritt:

$$\begin{aligned} W_n(\beta, \varphi) &= \frac{1}{4\pi} q^{n-1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)^n}{(2k+1)^{n-1}} P_k(\cos \beta) \\ &+ P_e \cdot \cos \varphi \cdot \frac{1}{4\pi} q^{n-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)^{n-1}}{(2k+1)^{n-1}} g_1 B_k^1 P_k^1(\cos \beta) \end{aligned}$$

wobei $A_k^i = \frac{a_k^i}{a_0^i}$ und $B_k^1 = \frac{b_k^1}{a_0^1}$ ($i = 1, 2$).

Die Normierung ist dabei so gewählt, dass

$$\int_{\Omega} W_n(\beta, \varphi) \sin \beta \, d\beta \, d\varphi = q^{n-1}$$

d. h. alle Winkelverteilungen beziehen sich auf ein einfach gestreutes Neutron und erfüllen die Bedingung des konstanten Verhältnisses q der Anzahl der $(n+1)$ - zu der n -fach gestreuten Neutronen.

Die Potenzausdrücke $(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)^n$ sind durch Summation über die 2^n -Möglichkeiten der n -fachen Streuung eines Teilchens an 2 Sorten von Kernen entstanden. Denkt man sich nämlich die Potenz ausmultipliziert, so erhält man z. B. einen Term von der Form $(g_1 A_k^1)^l \cdot (g_2 A_k^2)^{n-l}$. Dieser Term berücksichtigt den Beitrag der Teilchen, die l Streuungen an der Substanz 1 und $n-l$ Streuungen an der Substanz 2 erleiden.

Die gesamte Winkelverteilung erhält man durch Überlagerung der einzelnen:

$$W(\beta, \varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} W_n(\beta, \varphi).$$

Diese Summation lässt sich leicht durchführen. Man erhält:

$$W(\beta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k P_k(\cos \beta) + P_e \cos \varphi \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \Gamma_k P_k^1(\cos \beta) \quad (9)$$

$$\alpha_k = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{(2k+1)(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)}{(2k+1) - q(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)} \quad (10)$$

$$\Gamma_k = \alpha_k \cdot \frac{g_1}{g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2} \cdot B_k^1.$$

Speziell erhält man für die Winkelverteilung $W^1(\beta, \varphi)$ derjenigen Neutronen, die alle Streuungen an den Kernen der Substanz 1 machen, dieselben Formeln aber mit $A_k^2 = 0$ für alle k .

Da unsere Apparatur solche Ereignisse nicht registriert, erhalten wir für die gemessene Winkelverteilung:

$$W_{\text{gem}}(\beta, \varphi) = W(\beta, \varphi) - W^1(\beta, \varphi). \quad (11)$$

Ebenso leicht erhält man die gemessene Winkelverteilung der mehrfach gestreuten Neutronen W_{gem}^m . Man benützt zu diesem Zweck (9) mit

$$\alpha_k = \frac{1}{4\pi} q \left(\frac{(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)^2}{(2k+1) - q(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)} - \frac{(g_1 A_k^1)^2}{(2k+1) - q g_1 A_k^1} \right) \quad (12)$$

$$\Gamma_k = \alpha_k \left(\frac{g_1}{(g_1 A_k^1 + g_2 A_k^2)} - \frac{1}{A_k^1} \right) B_k^1.$$

Wir wollen diese Formeln kurz diskutieren. Zunächst sieht man, dass für Streuung an einem Körper mit nur einer Substanz ($g_2 = 0, g_1 = 1$) und ohne Polarisierungseffekte ($\Gamma_k = 0$ für alle k) der Ausdruck für $W_n(\beta, \varphi)$ in die bekannte Mehrfachstreuformel²⁵⁾ übergeht. Diese wurde unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Mediums hergeleitet, gilt aber auch in unserem Falle exakt, da die Zylinderform des Streukörpers bei der Berechnung von q berücksichtigt wurde.

Hingegen werden zwei Effekte vernachlässigt, die mit dem Rückstossenergieverlust des Teilchens bei der elastischen Streuung zusammenhängen.

Einmal ändern sich dabei die totalen Wirkungsquerschnitte für die höheren Streuungen, was in die Berechnung von I und damit in q eingeht. Sodann auch die differentiellen. Das bedeutet also, dass in (6) $\sigma_1(\beta')$ und $\sigma_2(\beta')$ bei einer geeigneten mittleren Energie zu nehmen wären, die ihrerseits von n abhängt. Ferner ist W_{gem} diejenige Winkelverteilung, die ein vom Streukörper weit entfernter Detektor mit energieunabhängiger Empfindlichkeit messen würde. Unser Zähler erfüllt diese letzte Bedingung gut, indem seine Empfindlichkeit zwischen 3 MeV und 200 keV fast konstant ist, so dass er z. B. selbst die seltenen an Protonen 4-fach gestreuten Neutronen im Mittel noch zählt. Auf die erste Bedingung kommen wir später zurück.

Weiter sind gemäss der Berechnung der Integrale I und I_0 (siehe Anhang) solche mehrfach gestreuten Neutronen in unseren Formeln nicht voll enthalten, die ein oder mehrere Wegstücke ungefähr in Richtung der Streukörperachse zurücklegen. Dies äussert sich darin, dass der berechnete Wert q des Verhältnisses der Anzahl der $(n+1)$ -fach zu der der n -fach gestreuten Neutronen und damit auch die berechnete Anzahl der mehrfach gestreuten zu klein ist.

Es ist beachtenswert, dass unsern auf ein zweikomponentiges Streumedium und auf Polarisierung verallgemeinerten Formeln nicht weitere vereinfachende Annahmen zugrunde liegen. Die Erweiterung gegenüber den Formeln von BLOCK und JONKER²⁵⁾ ist rein mathematisch. Dies bedeutet, dass eine numerische Nachprüfung der Genauigkeit der Annahmen bereits an einem geeignet gewählten Spezialfall erfolgen kann. Dies hat schon früher WALT²⁶⁾ mit Hilfe einer Monte-Carlo-Rechnung für ein einkomponentiges Medium und eine unserer geometrischen Anordnung ähnlichen getan, unter Vernachlässigung von Polarisierungseffekten. Die Resultate beider Rechnungen stimmen innerhalb der Monte-Carlo-Statistik von $\pm 15\%$ überein.

Aus den Formeln (12) für die Berechnung der Winkelverteilung W_{gem}^m der mehrfach gestreuten, registrierten Neutronen sieht man, dass diese auch eine Asymmetrie ($\Gamma_k \neq 0$) aufweisen, die vom Polarisierungseffekt an der Kernsorte 1 herrührt. Da in unserem Experiment die Kohle-

polarisation gross gegen die Deuteronen- bzw. Protonenpolarisation ist, identifizieren wir die Kerne 1 mit den Kohlekernen. Die Asymmetrie der an den Deuteronen gestreuten Neutronen behandeln wir bei der Auswertung gesondert.

Man sieht ferner, dass $W(\beta, \varphi)$ keine kompliziertere β - und φ -Abhängigkeit haben kann, als der kompliziertere der beiden Wirkungsquerschnitte.

Bisher haben wir nicht berücksichtigt, dass durch die Ausdehnung von Streukörper und Detektor nicht Neutronen eines bestimmten Streuwinkels registriert werden, sondern dass wir stets Mittelwerte über ein Winkelintervall messen. Die Korrekturformeln dafür lauten¹⁵⁾

$$\begin{aligned}\sigma - \bar{\sigma} &\cong -k_1 \bar{\sigma}' - k_2 \bar{\sigma}'' \\ k_1 &= -\cos \beta \cdot \frac{b^2 + h^2 + a^2 + \frac{3}{4} R^2}{6 \varrho^2} \\ k_2 &= \sin^2 \beta \cdot \frac{\frac{3}{4} R^2 + a^2}{6 \varrho^2}.\end{aligned}\quad (13)$$

Dabei bedeuten: σ korrigierter differentieller Wirkungsquerschnitt,

$\bar{\sigma}$ gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt,

$\bar{\sigma}', \bar{\sigma}''$ die Ableitungen nach $\cos \beta$.

Die Bedeutung der übrigen Grössen ist aus Figur 18 ersichtlich. Die Formeln gelten nur näherungsweise, da man dritte und höhere Ableitungen weglässt und da man die Korrekturglieder aus dem gemessenen Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}$ und nicht aus dem wahren bestimmt. Berücksichtigt man in diesen Formeln zwar die gemessene n - d -Polarisation, nicht aber deren Winkelabhängigkeit, so ist die Korrektur proportional zum Messwert, wobei die Proportionalitätskonstante noch vom Streuwinkel β , nicht aber vom Azimut φ abhängt. Das bedeutet, dass die Ausdehnung von Streukörper und Detektor nur auf den gemessenen differentiellen Wirkungsquerschnitt, nicht aber auf die Polarisation – wie man sofort aus Formel (4) einsieht – einwirkt.

Unter den registrierten Koinzidenzen befindet sich eine Anzahl zufällige. Diese wurde nach zwei Methoden bestimmt. Einmal durch Rechnung aus den Einzelstosszahlen und der mit zwei unabhängigen Quellen gemessenen Auflösungszeit, sodann durch Einfügen eines genügend langen Verzögerungskabels. Diese zweite Methode liefert zudem eine Kontrolle für die Auflösungszeit.

Wir haben noch weitere Möglichkeiten für falsche Koinzidenzen in Betracht gezogen: Ein Untergrundneutron wird vom Streukörper in den Neutronenzähler oder umgekehrt vom Neutronenzähler in den Streukörper gestreut. Oder: Ein Neutron macht inelastische Streuung an Fremdmaterial, z. B. in der Nähe eines Zählers. Neutron und zugehöriges γ -Quant treffen die koinzidenten Zähler. Oder: Ein γ -Quant gelangt nach

Comptonstreuung im einen Zähler in den andern. Oder: Ein Neutron (z. B. ein von der Paraffinabschirmung thermalisiertes) wird in Fremdmaterial eingefangen. Hierauf entstehende γ -Quanten lösen Koinzidenzen aus. Oder: Ein Proton des Plastik-Szintillators (oder des gewöhnlichen Benzolstreukörpers) fängt ein langsames Neutron ein. Das γ -Quant löst in beiden Zählern ein Signal aus.

Andere Arten von koinzidenten Ereignissen sind weit weniger wahrscheinlich.

Man hat eine gute Möglichkeit, die Grösse des Untergrundes und dessen Winkelabhängigkeit zu messen, indem der differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n-p}(\beta)$ in Rückwärtsrichtung $\beta \geq 90^\circ$ exakt null ist. In Figur 14

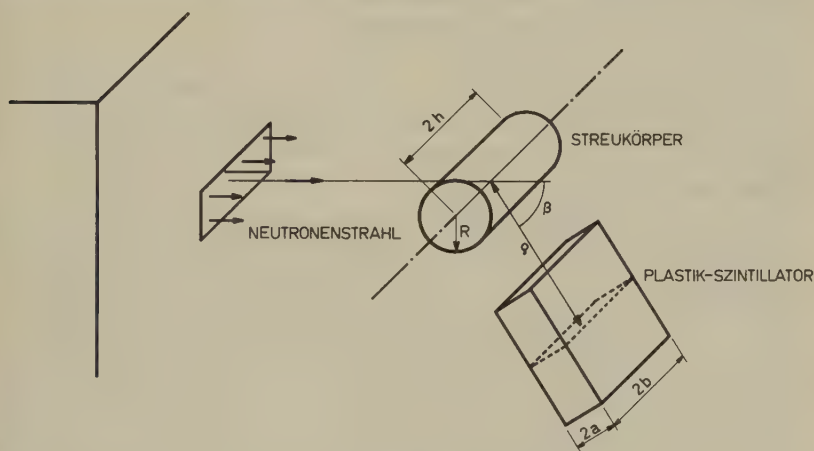


Fig. 18

Geometrie von Streukörper und Detektor.
Bedeutung der Grössen in den Formeln (13).

zeigt die ausgezogene Kurve die berechnete Summe von Einfach- und Mehrfachstreuung an Wasserstoff, mit einem passend gewählten Zusatz (gestrichelte Kurve), der die in den Formeln (9) und (12) nicht enthaltenen Koinzidenzen darstellt. Die Punkte sind die gemessenen wahren Koinzidenzen. Die Anpassung ergibt, dass der koinzidente Zusatz in Rückwärtsrichtung $\beta > 90^\circ$ isotrop ist. Wir haben ihn hierauf in Figur 14 über den ganzen Winkelbereich isotrop vorausgesetzt. An den Messpunkten wurde der Faktor $\varepsilon_n(E_n[\beta])$, die Ansprechwahrscheinlichkeit des Neutronenzählers für verschiedene Neutronenenergien, nicht angebracht. Dies wirkt sich direkt nur auf die Werte in Vorwärtsrichtung aus, und wir sehen hier noch einmal den grossen Bereich der Konstanz von ε_n . Die Abweichungen der Punkte bei $\beta = 30^\circ$ und $\beta = 40^\circ$ rühren von der geringeren Ansprechwahrscheinlichkeit des Streukörperzählers her infolge der kleinen Rückstossenergie der Protonen.

Wir haben durch etwa zehn Experimente versucht, weiteres über diesen zusätzlichen Untergrund zu erfahren und insbesondere zu entscheiden, ob nicht einer der oben genannten möglichen Effekte hauptsächlich dafür verantwortlich sei. Zunächst wollen wir wissen, ob schnelle oder thermische Neutronen dessen Ursache sind. Verstopft man nämlich den Neutronenkanal mit Plexiglas oder Paraffin, so fehlen die schnellen. Die nachfolgende Messung ergibt, dass die thermischen höchstens etwa $1/5$ des gesuchten Untergrundes erklären können.

Mit der Flugzeitapparatur für schnelle Neutronen stellt man fest, dass in Rückwärtsrichtung keine besondere Flugzeit bevorzugt ist, sondern dass alle Zeitdifferenzen, die Neutronenenergien von 3 MeV bis 300 keV entsprechen, ähnlich häufig vorkommen.

Eine Bleiabschirmung um den Neutronendetektor zeigt, dass der Hauptteil der gesuchten zusätzlichen Stöße von Neutronen und nicht von γ -Quanten herkommt. Mit zwei koinzidenten Zählern misst man ungefähr 70% davon auch dann, wenn sich keiner der beiden Zähler im direkten Neutronenstrahl befindet.

Diese und einige weitere einfache Nebenexperimente, wie Hinzufügen von weiterem Fremdmaterial zum Streukörper, Hinzufügen, Wegnehmen oder Umordnen von Blei- und Paraffin-, Boral- und Cd-Abschirmungen, Ändern von Multiplier-Hochspannungen, zeigen, dass es sich hier um einen allgemeinen, aus vielen Komponenten zusammengesetzten Untergrundanteil handelt. Dies ist ein Argument für die isotrope Extrapolation auf Streuwinkel, die kleiner als 90° sind.

Die D-D-Reaktion ist ferner nicht isotrop. Dadurch wird der Streukörper nicht in allen Teilen gleich intensiv von Neutronen durchsetzt. Eine Abschätzung zeigt, dass der Effekt auf die Polarisation weniger als 0,5% beträgt. Wir sehen daher von einer Korrektur ab.

Die Messung geht wie folgt vor sich: Zwei symmetrisch zum Strahl unter dem Messwinkel β aufgestellte Zähler registrieren unabhängig voneinander Koinzidenzen mit dem Streukörperdetektor. Ein Messintervall beträgt rund 80 sec und wird bestimmt durch den Monitor, welcher automatisch die Apparatur ausschaltet, nachdem eine bestimmte Anzahl Neutronen den Kanal durchflogen hat. Dann werden die Detektoren vertauscht, die Koinzidenzen, die Einzelstöße und die Zeit abgelesen und das nächste Intervall gestartet. Die Messung der Polarisation unter einem Winkel dauert einige Tage. Bei Streuung in Vorwärtsrichtung wechselt man nach einigen Stunden den gewöhnlichen gegen den deuterierten Benzolstreukörper aus.

Zur Auswertung subtrahiert man von der Totalzahl der unter einem Winkel registrierten Koinzidenzen die zufälligen, die man aus Messzeit, Auflösungszeit und den Einzelstosszahlen bestimmt hat, und den ent-

sprechenden Anteil von Untergrundkoinzidenzen, den wir für die n - d -Streuung aus der n - p -Messung übernehmen. Sodann zieht man die nach den Formeln (9) und (12) bestimmte Anzahl der mehrfach gestreuten Neutronen ab und erhält die Polarisation $P(\vartheta)$ nach Formel (4) mit $P_e = 11\%$ nach MEIER *et al.*^{15).}

Im Gegensatz zur Geometriekorrektur ist die Anzahl der mehrfach gestreuten Neutronen nicht auf gleiche Weise proportional der Anzahl der registrierten Koinzidenzen, so dass die Korrektur in Formel (4) nicht herausfällt.

Bezüglich der Zahlenwerte siehe die Zusammenstellung auf Seite 541. Die Polarisation P' , die durch mehrfach gestreute Neutronen vorgetäuscht würde, falls man diese unberücksichtigt liesse, beträgt stets weniger als 1,7%.

Zur Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnittes $\sigma_{n-d}(\beta)$ für n - d -Streuung bei 3,27 MeV wird die Ansprechwahrscheinlichkeit der Neutronenzähler sowie die Winkelabhängigkeit von $I(\beta)$ (siehe Anhang) berücksichtigt. Die Geometriekorrektur (13) wird wegen ihrer Kleinheit nicht angebracht. Die Zahlenwerte dazu sind auf Seite 542 zusammengestellt. Absolute Werte von $\sigma_{n-d}(\beta)$ erhält man durch Vergleich mit dem totalen Wirkungsquerschnitt.

Messfehler. Zur üblichen statistischen Ungenauigkeit tritt als hauptsächlichste Fehlerquelle die nicht ideale geometrische Justierung von D-D-Target, Streukörper und Neutronenzähler hinzu. Siehe dazu Tabelle I. Sodann stammt eine gewisse Unsicherheit von den Auswertformeln her. Ferner verursacht das Ausbrennen der Eistarget kleine Schwankungen der mittleren Neutronenstrahlrichtung, der Neutronenintensität und der Energieverteilung, welche sich aber wegen der gleichzeitigen Verwendung von zwei Zählkanälen und der kurzen Messintervalle nur gering auf das Ergebnis auswirken können. Die übrigen Schwankungen wie Intensitäts- und Richtungsänderungen des Deuteronstrahles sind an sich gering und brauchen nicht betrachtet zu werden. Dasselbe gilt von Hochspannungsschwankungen, die die Neutronenenergie von 3,27 MeV kurz- und langfristig um weniger als $\pm 0,005$ MeV beeinflussen, was klein gegen die Breite des Energiespektrums von 0,08 MeV ist.

Zusammenstellung der Zahlenwerte für die Berechnung der mehrfach gestreuten Neutronen und der Geometriekorrektur

$$q = 0,17 \quad g_1 = g_2 = 0,5 \quad \text{für } C_6D_6 \text{ und } C_6H_6$$

$$\lambda = 5,9 \text{ cm} \quad R/\lambda = 0,23$$

Kohlepolarisation bei 3,27 MeV $P_c \cong -0,5 \cdot \sin 2\vartheta$

Polarisation der einfallenden Neutronen $|P_e| = 11\%$.

Gemessene Winkelverteilung der mehrfach gestreuten Neutronen im C_6H_6 -Streukörper (Laborsystem)

$$W_{\text{gem}}^m = (25,2 + 8,46 P_1 + 7,44 P_2 + 0,16 P_4 + 0,16 P_6 - 0,73 P_2^1 \cdot P_e \cdot \cos \varphi) \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_{H \text{ Tot}} \quad \text{in barn}$$

Gemessene Winkelverteilung der mehrfach gestreuten Neutronen im C_6D_6 -Streukörper (Laborsystem)

$$W_{\text{gem}}^m = (25,2 + 1,7 P_1 + 5,8 P_2 + 0,43 P_3 - 0,61 P_2^1 \cdot P_e \cdot \cos \varphi) \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_{D \text{ Tot}} \quad \text{in barn}$$

In beiden Entwicklungen können Glieder mit Kugelfunktionen höherer Ordnung weggelassen werden.

Die durch die mehrfach gestreuten Neutronen vorgetäuschte Polarisation beträgt für alle Winkel weniger als 1,7%.

$$R = 1,35 \text{ cm} \quad h = 1,5 \text{ cm} \quad \varrho = 9,0 \text{ cm} \quad a = 0,8 \text{ cm} \\ b = 1,5 \text{ cm}$$

$$k_1 = -0,013 \cos \beta \quad k_2 = 0,0041 \sin^2 \beta$$

Maximale Geometriekorrektur: 7 mb/ Ω bei 36°

Bei den übrigen Messwinkeln: $< 4 \text{ mb}/\Omega$

4. Ergebnisse, Diskussion, Zusammenfassung

a) Differentieller Wirkungsquerschnitt

In Figur 19 ist der gemessene differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n-d}(\vartheta)$ im Schwerpunktsystem dargestellt, gemessen mit der ersten Apparatur. Der statistische Fehler ist vernachlässigbar. Die Ungenauigkeit rührt hauptsächlich von den Korrekturen (Mehrfachstreuung im Streukörper, Koinzidenzuntergrund, Ansprechwahrscheinlichkeit des Neutronenzählers) her. Beim Messpunkt $\beta = 36^\circ$ kommt eine weitere Unsicherheit dazu, da bei diesem Streuwinkel die Ansprechwahrscheinlichkeit des Deutronenzählers nicht gleich 1 ist und demzufolge durch Vergleich mit dem Protonenstreukörper bestimmt werden muss. Die Übereinstimmung mit den Messungen von SEAGRAVE and CRANBERG²³⁾ ist ausgezeichnet. Für den Vergleich mit älteren Messungen verweisen wir auf²³⁾. Die ausgezogenen Kurven sind theoretischen Arbeiten entnommen. Diejenige von CHRISTIAN and GAMMEL⁵⁾ (CG) gilt für eine Neutronenenergie im Laborsystem von 3,27 MeV. Sie stimmt in Rückwärtsrichtung gut mit den Messpunkten überein, liegt aber in Vorwärtsrichtung zu tief. Die andere Kurve stammt von BUCKINGHAM,

HUBBARD, and MASSEY⁸⁾ (BHM) und ist für eine Energie von 3,0 MeV im Laborsystem mit «Symmetrischer Austauschkraft» ($m = 2b = 0,93$, $h = 2w = -0,27$, siehe Einleitung) gerechnet. Sie liegt in Vorwärtsrichtung den Messpunkten näher als die erste Kurve.

Die Figur 10 der Arbeit von CHRISTIAN and GAMMEL⁵⁾ legt uns die Vermutung nahe, dass die Übereinstimmung der BHM-Kurve mit dem Experiment durch Berücksichtigung höherer Phasen verbessert würde.

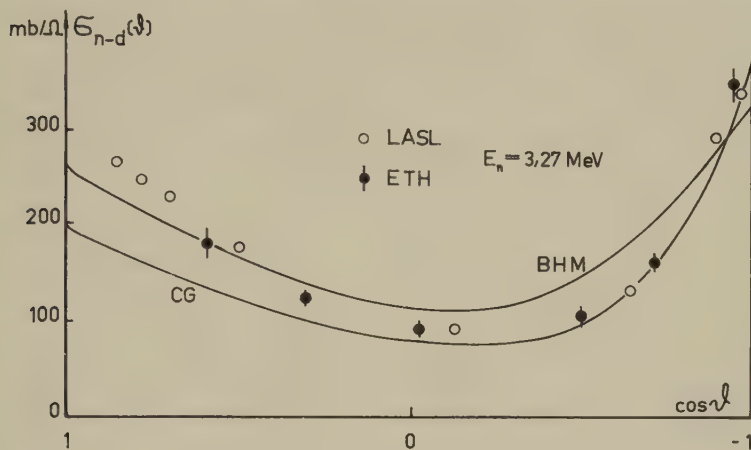


Fig. 19

Differentieller Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n-d}(\theta)$ für die elastische Streuung von Neutronen an Deuteronen in Funktion von $\cos \theta$ im Schwerpunktsystem für eine Energie der einfallenden Neutronen von 3,27 MeV im Laborsystem. Offene Punkte: Messungen von SEAGRAVE and CRANBERG²³⁾, (Los Alamos). Ausgefüllte Punkte: Vorliegende Arbeit (ETH). Zum Vergleich sind theoretische Kurven von BUCKINGHAM, HUBBARD and MASSEY⁸⁾ (BHM) für 3,0 MeV mit «Symmetrischer Austauschkraft» gerechnet und von CHRISTIAN and GAMMEL⁵⁾ (CG) für 3,27 MeV angegeben.

Für den Vergleich von differentiellen Wirkungsquerschnitten, die aus verschiedenen Austauschkraft-Mischungen hergeleitet sind, verweisen wir auf die theoretischen Arbeiten^{4) 7) 8) 9)}. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die «Symmetrische Austauschkraft» den differentiellen und den totalen Wirkungsquerschnitt bei unserer Energie grob wiedergibt, dass aber eine Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung ohne starke Beimischungen von Austauschpotentialen zum Wignerpotential nicht fähig ist, die Experimente zu beschreiben.






b) Polarisation

Die erste Messung der Polarisation der an Deuteronen gestreuten Neutronen in unserem Energiebereich stammt von WHITE, CHISHOLM, and BROWN²⁷⁾, ausgeführt bei einem Streuwinkel (90° im Schwerpunkts-

system) und Energien von 3,1 MeV und 2,26 MeV im Laborsystem. Dazu ist die Asymmetrie der Verteilung der Rückstossdeuteronen in einem mit Deuterium gefüllten Proportionalzähler mit stark richtungsabhängiger Empfindlichkeit untersucht worden. Unabhängig davon haben wir diese Polarisation bei einer Neutronenenergie von 3,27 MeV unter 6 Winkeln zwischen 36° (Labor) und 144° (Labor) gemessen, indem wir direkt die

Tabelle II

Zusammenstellung der Messungen der Polarisation der an den Deuteronen gestreuten Neutronen.

Streuwinkel		Polarisation der an Deuteronen elastisch gestreuten Neutronen in %					
β_{Labor}	$\vartheta_{\text{Schwerpunkt}}$	3,1 MeV	3,27 MeV	3,27 MeV	2,1 MeV	$E_p - 3,3 \text{ MeV}$	3,27 MeV
36°	53°		$+3 \pm 6$	$+15 \pm 8$	Polarisation $< 7\%$	Vgl. Protonen- polarisation -12 ± 7 bei $\vartheta = 90^\circ$	0 ± 6
50°	72°		$+1 \pm 6$				-7 ± 7
64°	91°	$+40 \pm 20$	$+3 \pm 6$				$+9 \pm 8$
90°	120°	bei $\vartheta = 90^\circ$	-5 ± 6				$+7 \pm 10$
106°	135°		0 ± 6				-3 ± 10
144°	161°		$+7 \pm 10$				$+9 \pm 9$
Symbol in Fig. 20:		WCB 	ETH 	ETH 	LASL	SSCS 	ETH 
Literaturhinweis		²⁷⁾	Diese Arbeit und ²⁸⁾	Diese Arbeit und ²⁰⁾	²⁹⁾ *)	³⁰⁾ *)	Diese Arbeit

Asymmetrie der Winkelverteilung der Neutronen festgestellt haben, mit einer Apparatur, die Koinzidenzen zwischen dem gestreuten Neutron und dem gestossenen Deuteron registriert.

In der Tabelle II und in Figur 20 finden sich die Ergebnisse. Unsere Messungen liefern einen viel kleineren Wert.

Zur Prüfung der Methode haben wir sodann mit einem schnellen Zeit-Pulshöhenwandler²⁰⁾ das Zeitspektrum der Koinzidenzen im Hinblick auf einen möglichen störenden Untergrund (Kohlestreuungen im C_6D_6) untersucht und in Ordnung befunden. (Siehe Fig. 15.) Diese Messungen haben dazu einen weiteren Wert der Polarisation bei 36° (Labor) ergeben.

Besondere Aufmerksamkeit ist den Justierungen gewidmet worden. In der Tabelle I sind die restlichen Fehler der Anordnung für das zuletzt durchgeführte Experiment angegeben. Es unterscheidet sich vom ersten durch präzisere mechanische Justierung, erhöhte Empfindlichkeit des Streukörperzählers, geringere Ansprechwahrscheinlichkeit der Neutronen-

*) Siehe Seite 548

detektoren, wesentlich kürzere Koinzidenzauflösungszeit im einen Kanal und einige Verbesserungen elektronischer Natur.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II und in Figur 20 aufgeführt und bestätigen in Übereinstimmung mit kurz zuvor von CRANBERG²⁹⁾ publizierten Resultaten bei 2,1 MeV (Labor) unsere früheren Messungen*).

Die von uns angegebenen Werte sind durch Mitteilung der Messungen beider Zählkanäle erhalten worden. Die Abweichungen der Neutron-Proton-Winkelverteilung von der strengen Symmetrie bei den Vorwärtswinkeln im Laborsystem zeigen einen Winkelverlauf, der als restlicher Justierfehler der Nullrichtung β_0 der Winkelskala (siehe Fig. 16) von einigen Bogenminuten interpretiert werden kann. Die entsprechende

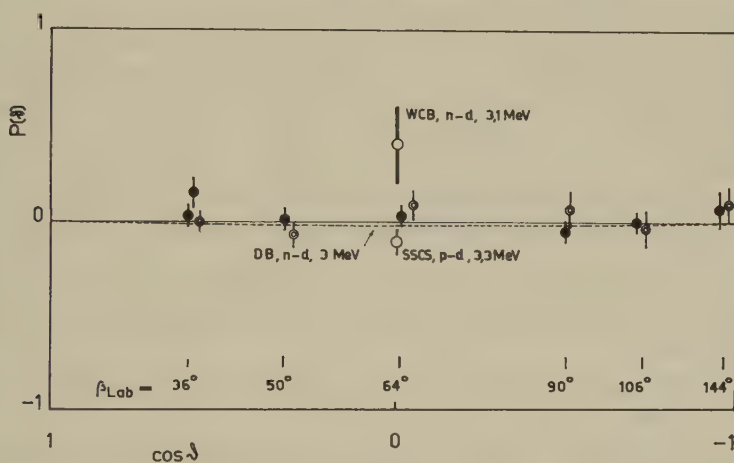


Fig. 20

Polarisation der an Deuteronen gestreuten 3,27-MeV-Neutronen in Funktion des Streuwinkels. (β = Laborwinkel, θ = Schwerpunktswinkel, Energien im Laborsystem.) – Zum Vergleich die Messung von WHITE, CHISHOLM and BROWN²⁷⁾ (WCB, n - d -Polarisation bei 3,1 MeV) und die von SHAFROTH, SEGEL, CHALMERS and STRAIT³⁰⁾ (SCS, n - p -Polarisation bei 3,3 MeV). Gestrichelte Kurve: Theorie nach DELVES and BROWN¹⁰⁾ (DB, n - d -Polarisation bei 3 MeV). Ferner stimmen die Messungen von CRANBERG²⁹⁾ mit den unsrigen überein. (n - d -Polarisation bei 2,1 MeV. Ergebnis von CRANBERG: Polarisation weniger als 7% in einem Winkelbereich von 30° bis 130° im Laborsystem).

Korrektur der gemessenen n - d -Polarisation ergibt sich aus dem differentiellen n - d -Wirkungsquerschnitt. Sie ist winkelabhängig und stets kleiner als der Messfehler und ist nur in Vorwärtsrichtung angebracht worden. Der angegebene Messfehler setzt sich aus zwei ähnlich grossen Teilen zusammen, einem statistischen und einem systematischen. Der statistische Teil ist abhängig von der Messdauer. Er umfasst zur Hauptsache

*) Siehe Seite 548

die Statistik der Stosszahl und darüber hinaus einen geringeren Beitrag, der von den Schwankungen der Maschine herrührt. Der systematische Teil ist abhängig von der Güte der Justierung und der Winkelabhängigkeit des differentiellen n - d -Wirkungsquerschnittes. Er enthält dazu einen Anteil, der von der Unsicherheit der Korrekturen (Mehrfachstreuung, Koinzidenzuntergrund, vorgetäuschte Polarisierung durch Mehrfachstreuung) herrührt.

Als weiterer Vergleich ist in Figur 20 der experimentelle Wert der p - d -Polarisation bei 3,3 MeV und 90° (Schwerpunktssystem) von SHAFROTH, SEGEL, CHALMERS, and STRAIT³⁰⁾ eingetragen. Er ist ebenfalls klein wie unsere n - d -Werte, hat aber das umgekehrte Vorzeichen*).

Die gestrichelte Kurve ist gerechnet von DELVES and BROWN¹⁰⁾ und gibt die Polarisation der an Deuteronen gestreuten Neutronen bei 3 MeV. Ihre Übereinstimmung mit dem Experiment ist befriedigend. Wegen der Approximationen, die in dieser Theorie verwendet werden, hat ihr Ergebnis mehr qualitativen Charakter. Die endgültige Interpretation der Resultate wird erst durch eine quantitative Theorie möglich sein, die numerische Werte der Polarisation der an Deuteronen gestreuten Neutronen für geeignete Annahmen der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung gibt.

Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD möchten wir für viele wertvolle Ratschläge über die Deuterierung von Benzol unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn W. BEUSCH verdanken wir viele Hinweise bezüglich des elektronischen Teiles.

Herrn H. R. BRUGGER sind wir für viele Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet.

ANHANG

Numerische Werte der Integrale $I(0^\circ)$, $I(90^\circ)$, $I(180^\circ)$ und I_0 für eine einheitliche mittlere freie Weglänge $\lambda = \lambda' = \lambda''$ und eine Streuebene senkrecht zur Zylinderachse: $dV = 2h \cdot dF$. Zylinder: Radius R , Länge $2h$. β : Winkel zwischen a und b .

$$\text{Es ist } I(\beta) = \int_{\text{Zylinder}} e^{-\frac{a+b}{\lambda}} dV$$

$$I_0 = \int_{\text{Zylinder}} e^{-\frac{a}{\lambda}} dV$$

*) Siehe Seite 548

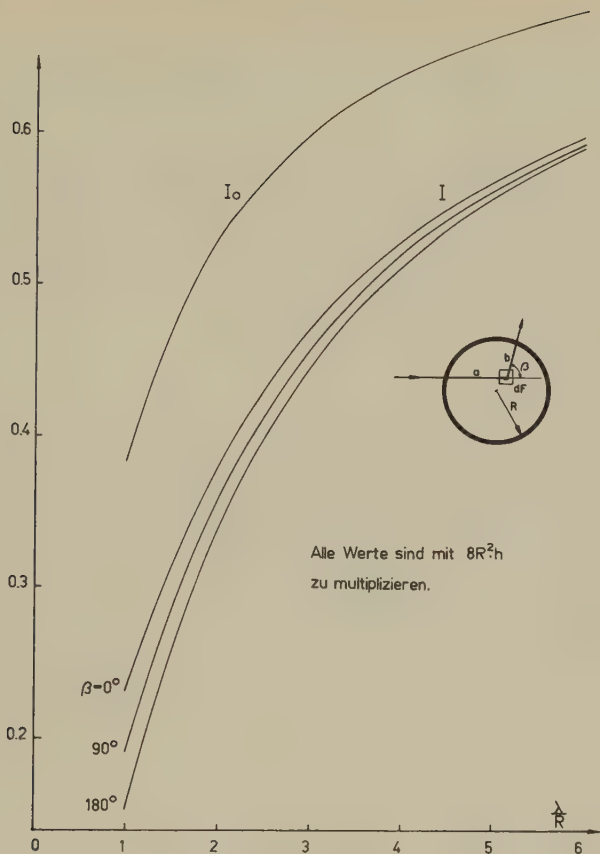


Fig. 21

Die Integrale $I(\beta)$ und I_0 .Alle Werte der Ordinate sind mit $8R^2h$ zu multiplizieren.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ D. SPEISER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 427 (1954).
- ²⁾ L. SARTORI and S. I. RUBINOW, *Phys. Rev.* **112**, 214 (1958).
- ³⁾ M. VERDE, *Handbuch der Physik* **39**, 144, Berlin 1957.
- ⁴⁾ H. S. W. MASSEY, *Progr. Nucl. Phys.* **3**, 235 (1953).
- ⁵⁾ R. S. CHRISTIAN and J. L. GAMMEL, *Phys. Rev.* **91**, 100 (1953).
- ⁶⁾ A. K. BOSE, Diss. Georg-August-Universität, Göttingen 1957.
- ⁷⁾ R. A. BUCKINGHAM and H. S. W. MASSEY, *Proc. Roy. Soc. A* **179**, 123 (1941).
- ⁸⁾ R. A. BUCKINGHAM, S. J. HUBBARD and H. S. W. MASSEY, *Proc. Roy. Soc. A* **211**, 183 (1952).
- ⁹⁾ A. H. DE BORDE and H. S. W. MASSEY, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 769 (1955).
- ¹⁰⁾ L. M. DELVES and D. BROWN, *Nuclear Physics* **11**, 432 (1959).
- ¹¹⁾ B. H. BRANDEN, K. SMITH and C. TATE, *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 73 (1958).

- 12) J. L. GAMMEL and R. M. THALER, Phys. Rev. 107, 1337 (1957) und P. S. SIGNELL and R. E. MARSHAK, Phys. Rev. 109, 1229, (1958).
- 13) S. OTSUKI, R. TAMAGAKI and W. WATARI, erscheint in Progr. theor. Phys. Siehe dazu: G. F. CHEW, Annual Internat. Conference on High Energy Physics at CERN, S. 104 (1958).
- 14) L. WOLFENSTEIN, Ann. Rev. Nucl. Science 6, 43 (1956).
- 15) R. W. MEIER, P. SCHERRER und G. TRUMPY, Helv. Phys. Acta 27, 577 (1954).
- 16) F. AJZENBERG and T. LAURITSEN, Revs. Mod. Phys. 27, 153 (1955).
- 17) B. M. MCCORMAC, M. F. STEUER, C. D. BOND, and F. L. HEREFORD, Phys. Rev. 104, 718 (1956); *ibid.* 108, 116 (1957); I. I. LEVINTOV, A. V. MILLER, E. Z. TARUMOV and V. N. SHAMSHEV, Nuclear Physics 3, 237 (1957); J. E. WILLS, JR., J. K. BAIR, H. O. COHN, and H. B. WILLARD, Phys. Rev. 109, 891 (1958); P. J. PASMA, Nuclear Physics 6, 141 (1958).
- 18) F. D. BROOKS, Progr. Nucl. Phys. 5, 252 (1956).
- 19) I. A. D. LEWIS and F. H. WELLS, Millimicrosecond Pulse Techniques, S. 232, London 1954.
- 20) H.-J. GERBER, M. BRÜLLMANN, D. MEIER, Helv. Phys. Acta 31, 580 (1958).
- 21) A. KLIT und A. LANGSETH, Z. physikal. Chem. 176, 65 (1936).
- 22) M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER und D. MEIER, Helv. Chimica Acta 41, 1831 (1958).
- 23) J. D. SEAGRAVE and L. CRANBERG, Phys. Rev. 105, 1816 (1957).
- 24) E. MADELUNG, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl., S. 66, Berlin 1936.
- 25) J. BLOCK and C. C. JONKER, Physica 18, 804 (1952).
- 26) M. WALT, Diss. University of Wisconsin, 1953.
- 27) R. E. WHITE, A. CHISHOLM, and D. BROWN, Nuclear Physics 7, 233 (1958).
- 28) M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER, D. MEIER, Helv. Phys. Acta 31, 318 (1958).
- 29) L. CRANBERG, Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 365 (1958); Phys. Rev. Letters 2, 324 (1959).
- 30) S. M. SHAFROTH, R. E. SEGEL, R. CHALMERS, and E. N. STRAIT, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 62 (1959).

*) *Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen sind weitere Arbeiten über Nukleon-Deuteron-Streuung in unserem Energiegebiet bekannt geworden:

L. CRANBERG, Phys. Rev. 174, 174 (1959).

Proceedings of the Conference on Nuclear Forces and the Few-Nucleon Problem. Pergamon Press, London 1959. Darin einige Arbeiten (im Druck).

K. SMITH and M. PESHKIN, Argonne National Laboratory, ANL-5910 1959.

W. P. BUCHER, W. B. BEVERLY, G. C. COBB, and F. L. HEREFORD, Nucl. Phys. 13, 164 (1959).

Decaymode and Lifetime of Σ^+ in Emulsions and Some Remarks about the Σ^\pm -Lifetime

by W. Koch, M. Nikolić*), M. Schneeberger and H. Winzeler

Physikalisches Institut der Universität Bern

(15. VII. 1959)

Summary. In the present paper we report lifetimes of Σ^+ and Σ^\pm -hyperons obtained from 1600 K^- -interactions in emulsions. In agreement with other emulsion data the lifetime of the fast Σ 's which are mostly arising from multi-nucleon reactions seems to be different from the lifetime of Σ 's produced in 1-nucleon reactions, in bubble chambers as well as in emulsions.

Two possible explanations of this discrepancy are considered below:

- a) An attempt is made to explain the difference between the results as due to several experimental biases.
- b) The results are taken at face value and the possibility of a real physical reason is taken into account.

Suggestions are made, how to decide between the both alternatives.

1. Experimental results

In the course of a detailed analysis of 1600 K^- -interactions in emulsions¹⁻³) 33 stars were separated from which a π^- and simultaneously a Σ -hyperon were emitted. In each of these cases the π^- came to rest in the stack and could directly be identified by sign. The charge of the accompanying hyperon was thus inferred as positive, and the sample can be considered as highly unbiased with respect to a fault in charge determination of the Σ 's**).

The observed characteristics of the hyperons are shown in Table I.

Among the 12 decays in flight 4 are of the Σ^+-p type. In order to avoid confusion between elastic p -scatterings and Σ^+-p decays at flight, we included only those $\Sigma-p$ decays which had a change of ionization at the decaypoint from Σ/p of more than $\pm 30\%$. The correction for loss was then performed by assuming isotropic decay of the $\Sigma-p$ in the Σ -CM

*) On leave of absence from the Institute of Nuclear Sciences, BORIS KIDRICH, Belgrade.

**) The contamination by Σ^- -hyperons can be considered as small, see f. i. (Y. EISENBERG *et al.*)³), p. 355. Charge exchange can thus be neglected.

Table I

Event No.	Charged decay-prod.	T^{Star} (MeV)	T^{Decay} (MeV)	Potential time of flight, star $\times 10^{13}$ sec	Potential time of flight decay $\times 10^{13}$ sec	Lifetime $\times 10^{13}$ sec
I 296	π	5	0	79	0	> 79
M 22	P	7	7	116	0	2
S 201	π	9	0	152	0	>152
B 367	P	10.5	0	182	0	>182
B 539	P	11	0	192	0	>192
H 114	P	12.5	0	225	0	>225
I 76	P	12.5	0	225	0	>225
S 139	π	14.5	0	260	0	>260
B 486	π	15.5	0	289	0	>289
M 28	P	15.5	0	289	0	>289
B 410	P	16	4	400	60	340
B 65	π	23	19	470	370	100
I 44	π	23	0	470	0	>470
Ch 56	π	23	0	470	0	>470
S 52	P	23	19	470	370	100
H 107	P	24	0	495	0	>495
B 375	π	24.5	0	508	0	>508
B 552	P	24.5	0	508	0	>508
B 331	π	25.5	21	533	422	110
H 27	P	26.5	0	560	0	>560
B 33	π	28	24	596	495	100
B 342	P	31	0	681	0	>680
K 68	π	32	0	707	0	>710
H 68	P	32.5	0	721	0	>720
Ch 106	π	35	34.5	790	790-21	21
K 24	π	37	20	847	394	450
I 207	π	37.5	34.6	860	780	80
K 187	π	38.5	10.5	892	182	710
K 242	P	40.5	0	964	0	>965
B 533	π	42.5	35	1004	790	215
H 36*	P	28	0	595	0	>595
I 171*	P	54	34	1355	760	595
I 82*	π	57	0	1450	0	>1450

* From K^- -interaction at flight.

system*). For these 4 cases the correction turned out to be $\sim 10\%$ (0.5 events). Thus $1/2 \Sigma^+-p$ decay with the average lifetime of the 4 Σ^+-p decays was added.

The branching ratio of the two decaymodes is:

$$\frac{\Sigma^+ - p}{\Sigma^+ - \pi^+} = \frac{16.5}{17} = 1_{-0.4}^{+0.8}$$

in agreement with other and statistically more significant data⁵⁾ and with the isotopic spin $\Delta I = 1/2$ -rule⁶⁾ 7).

The lifetime, using decays at flight and at rest simultaneously, obtained with the maximum likelihood method⁸⁾, becomes

$$\tau_{\Sigma^+} = (1.05_{-0.33}^{+0.88}) \times 10^{-10} \text{ sec.}$$

in agreement with other emulsion data and with bubble chamber experiments⁵⁾ 9).

Table II shows the decay characteristics of 26 fast Σ 's ($T > 50$ MeV). These Σ 's are produced in a reaction in which no pion is created³⁾ 10), they arise from the so called 'multinucleon' captures of K^- -mesons. Thus their kinetic energy is much higher than the energy of the sample of Table I and practically all of them decay at flight.

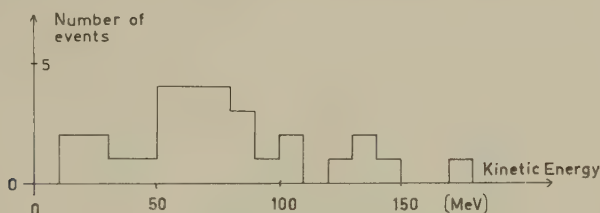


Fig. 1

Before continuing here with a lifetime calculation we want to make some remarks. Fig. 1 is showing the energy-distribution of those Σ 's at their emission, which later undergo $\Sigma - \pi$ decay at flight and the sign of which could not be deduced. For these Σ 's the lifetimes reported in the literature yield too low a value, even compared with the already short Σ^+ -lifetime. Most of the Σ 's in Fig. 1 have kinetic energies > 50 MeV. For simplicity we considered only the latter ones.

Generally a lifetime determination of Σ 's in emulsions, if it uses *all* informations, has to make use also of the number of particles which come to rest. According to Table II there were 2 Σ^- of this kind. In order to keep the consideration as stringent as possible, one should leave out these Σ^- , but one must do this in the right way. We used thus another

*) There is certainly no *strong* F/B asymmetry (see f. i. M. NIKOLIĆ *et al.*)⁴⁾, in the Σ 's CM system, and assumption of isotropic decay is sufficient.

maximum likelihood formula than that for the Σ^+ of Table I (see rel.)⁸⁾ 3b-9.3), which accounts for Σ -decays at flight, but which takes care of the fact, that several Σ 's were not included in the calculations, since they came to rest.

Once assuming one lifetime for these multinucleon Σ 's and applying the maximum likelihood method, one gets*)

$$\tau = (0.7^{+0.19}_{-0.16}) \times 10^{-10} \text{ sec.}$$

Table II

Event No.	Charged decay-prod.	T_{Star} (MeV)	T_{Decay} (MeV)	Potential time of flight, star $\times 10^{13}$ sec	Potential time of flight decay $\times 10^{12}$ sec	Lifetime W 10^{13} sec
B 327	π	80	78	2220	2145	75
Ch 142	π	67	63	1780	1645	135
I 22*		56	0	1420	0	>1420
K 107*		62.5	0	1630	0	>1630
B 468	π	86	80	2420	2220	200
Ch 154	π	81	75	2250	2045	205
B 28	π	131	125	4090	3860	230
B 31	π	50	42	1230	1000	240
Ch 214	π	141	134	4485	4210	275
T 59	π	98	89	2850	2530	320
Ch 268	π	56	45.5	1420	1095	325
B 109	π	105	94	3105	2705	400
M 46	π	85	72	2400	1945	455
I 323	π	57	41.5	1450	975	475
H 125	π	74	55	2010	1385	625
B 399	π	121	104	3700	3065	635
B 507	π	71	49	1905	1200	705
B 5	π	54.5	29	1370	625	745
S 195	π	79	52.8	2180	1320	860
S 88	π	67.5	36.5	1790	835	955
B 226	π	62	29	1610	625	985
M 56	π	65	32	1710	710	1000
B 490	π	131	103	4090	3030	1060
I 59	π	70	29	1875	625	1250
H 57	π	100	60.5	2925	1565	1360
Lo 100	π	177	130	5940	4050	1890

* Σ^- at rest.

This is a rather low value and would indicate that practically all the Σ 's are positively charged, since the Σ^- -lifetime has more than twice

*) The errors quoted here and in the discussion are the Poisson fiducial limits with $p = 0.84$.

that value. On the other hand we know that some Σ^- must be among these Σ^- 's (the Σ^- in Table II which come to rest produce stars with more than 1 visible prong, a correction of 2.6*) for observability has still to be applied), and furthermore we observed no Σ^+-p decay. Together with other corresponding data⁵⁾ this indicates a heavy deviation from the 'ordinary' Σ -lifetime**).

2. Attempts to explain the results as due to possible errors connected with the method of investigation

We introduce and discuss the following items in order to account for the difference in lifetimes, obtained from fast or slow Σ^- 's.

- a) The influence of the limited dimensions of the stack.
- b) Loss of Σ -decays at flight, i.e., loss of thin tracks emerging from the Σ -decays.
- c) Possible loss of those Σ -interactions at flight, which could not clearly be claimed as Σ -interactions.
- d) The influence of the statistical error in energy-determination of the Σ -hyperons.
- e) Fault in following through of tracks.

(a) One can ask, whether a larger fraction of longliving Σ^- 's could have escaped observation by leaving the stack. The dimensions of the stack were $15.0 \times 17.5 \times 9.8 \text{ cm}^3$ and the K^- beam was relatively well collimated in the central region. We observed altogether 16 baryons***) (among the 1100 K^- -capture stars at rest) which left the stack. Their kinetic energy was measured. 13 of them had an energy of more than 50 MeV. Assuming all the leaving baryons to be Σ^- 's with an average lifetime of $1.4 \times 10^{-10} \text{ sec}$, we got that 2.5 of them would not have undergone decay inside the stack. But this is not the true number. It has still to be corrected with the ratio:

$$\frac{\text{Fast } \Sigma^- \text{'s}}{\text{Fast } \Sigma^- \text{'s} + \text{Fast } p \text{'s}}$$

which was obtained to be about 1:6. Thus approximately 1/2 Σ -hyperon has been lost. On account of particles leaving the stack this can be considered as negligible.

*) See f. i. reference ¹³⁾.

**) We did not perform mass measurements on the Σ -tracks. It is still possible that Σ -nucleon compounds – if they exist – are among these ' Σ 's' and that their lifetime differs from the Σ -lifetime.

***) Excluding here and in the following considerations pion emitting stars. This was already discussed in section 1.

(b) A loss of decays at flight very probably exists*) and might somehow influence the resulting lifetime, if this loss is large. We had 5 fast baryon disappearances at flight, giving no rise to a visible prong. As was shown in¹¹⁾ the probability to overlook a thin track in our stack was 10%, and we had 24 decays at flight of multinucleon Σ 's. Therefore about 1–2 events between the five disappearances might in fact belong to Σ -pion decays. This is a small number and it seems unreasonable to us that just these Σ 's have been living extremely long. The probability for detection of a decay seems at first sight not to depend on the time of flight which the decaying particle had. This is right as long as the probability for detection of a Σ -pion decay is independent of the Σ -velocity. If it is not the case, such an effect would have prolonged the experimentally obtained lifetime. Decays of slower Σ 's are easier to detect and in this manner, those Σ 's which have been longer living would have been preferentially observed.

(c) It can easily be estimated how many Σ -interactions at flight one could expect. The total path of all fast Σ 's of Fig. 1 is about 18 cm. This is only 1/2 geometrical m.f.p. and cannot account for a large bias in the 'shortliving' direction unless there exists an extremely large resonance for capture of slow Σ 's. But then the same effect should be detected also for the 1-N hyperons**) and this is not the case. In addition the number of secondary interactions made by fast baryons is small. We had observed only 11 stars among about 160 fast baryons.

(d) Let us consider Fig. 1. The energy of the Σ 's was determined with the method of mean-gap-length with an average of 150 to 300 gaps per hyperon. A statistical fluctuation, even if the distribution is symmetrical, could cause a bias. Taking all Σ -energies at emission 10% lower than measured, one sees easily that this would cause an average difference in the lifetime of about 10%. This is certainly a large overestimation.

(e) We observed about 160 fast baryons (Σ 's with more than 50 MeV, p 's with more than 60 MeV) and shall finally rise the question, how many of these have been followed through wrong. A large fault in this point would undoubtedly cause a loss in longliving Σ 's. If one had originally a Σ -track and jumped, one would most probably come to a proton. This effect possibly could be serious.

Therefore we performed a second following through of 50 fast baryons, with the result, that only in one case an error was discovered. But the

*) There is the known effect that most emulsion experiments give a slightly too long K^- -lifetime.

**) We distinguish 1-nucleon and multinucleon hyperons corresponding to the production reaction $K^- + N \rightarrow Y + \pi$ and $K^- + 2N \rightarrow Y + N$.

corresponding particle remained a proton. In addition we looked here most carefully for Σ - p decays at flight. No example was discovered.

We want to conclude this section with the remark that we feel rather sure, that – at least in our case – it would be difficult to construct a large bias in a Σ -lifetime determination. However one must emphasize that our data alone do in fact not yield statistically significant deviations. But it has to be kept in mind that the question of bias has to be considered for each stack separately, since it is highly dependent on the property of the emulsions, the kind of development and the dimensions of the stack. Later on we shall discuss possibilities to check this question.

3. The possibility of a real physical reason

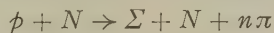
The matter under investigation is of such a high actuality and an experimental bias of the necessary magnitude is so difficult to invent for the case of the stack in question, that it seems worthwhile at least to think about whether such a discrepancy might have a real physical reason. The bubble chamber experiments today show clearly only one type of Σ -hyperon from the reaction $K^- + p \rightarrow \Sigma + \pi$ and from $\pi^- + p \rightarrow \Sigma + K$ ^{5) 9) 12)}. Could there be a possible explanation, which, in spite of this clear result could account for the emulsion observations?

As may be seen from investigations of K^- -capture stars at rest in emulsions^{3) 13) 15)} a very appreciable amount, according to our data about 80% of the $(\Sigma^\pm \rightarrow \pi^\pm)$ -decays (see Fig. 1) at flight of unknown sign belong to multinucleon captures and just for these the derived lifetimes yield too short a value. In bubble chambers however multinucleon reactions are extremely improbable because of the light media used there. From these facts, excluding an experimental bias, one can thus be led to the speculation that the Σ -lifetime might depend on the production process. Perhaps there is some fundamental difference between the reactions:

reaction 1: $K^- + p \rightarrow \pi + \Sigma$; $\pi^- + p \rightarrow K + \Sigma$.

reaction 2: $K^- + 2p \rightarrow n + \Sigma$; $p + N \rightarrow N + \Sigma + K$

Investigations in emulsion exposed to cosmic radiation point in the same direction¹⁴⁾. The basic reaction in that case is



Another effect could be taken in favour of this scheme. In spite of the extreme short lifetime obtained from multinucleon Σ 's which, if anything*) would indicate a high percentage of Σ^+ , no single Σ - p decay at

*) A loss of Σ - p decays at flight is possible, but a large loss is at least improbable, as was pointed out in section 2e.

flight has been observed by us and only few in other emulsion experiments^{13) 15) 16)}. As stated above, the $\Sigma^+ p / \Sigma^+ \pi^+$ ratio as obtained from samples like that in Table I is about 1. With the assumption of 2 different Σ 's this ratio needs not to be the same for both⁶⁾. The isotopic spin $\Delta I = 1/2$ -rule does not require a certain distinct value of the Σ^+ -branching ratio, (this is the case only for the Λ -hyperon with isotopic spin 0), the branching ratio could vary within wide limits.

Following YANG and LEE¹⁷⁾ the Σ -hyperon generally could be a mixture of two components with odd relative parity. The relative abundance of these components at production would be a function of the kind of the primary reaction and perhaps also a function of the momentum of the interacting particles. In addition the 2 components could flip between each other by weak interactions¹⁸⁾.

We want to conclude with a remark what could be the nature of the proposed difference between reactions 1 and 2. Today one knows that from the theoretical point of view parity needs not necessarily be conserved in strong interactions of strange particles¹⁹⁻²¹⁾. So f. i. reaction 1 could be parity conserving, while reaction 2 would not conserve parity*).

Discussion

It is not the aim of this paper to claim evidence for one or the other of the two suggested possibilities, but we wanted to point at the presence of different production reactions for the observed Σ 's.

We suggest two methods which could decide in favour of one or the other of the schemes discussed.

In order to get an idea about the magnitude of an eventual experimental bias influencing the lifetime determination of fast Σ 's, one could use the K^- -capture stars at flight. As was shown in ref. 2) the contribution of the multinucleon reactions in these stars is small, but the average energy of the Σ 's is comparable with the energy of the multinucleon Σ 's from K^- -capture stars at rest. Table III contains the data of 11 hyperons with more than 50 MeV kinetic energy. The application of the interpolation formula used in section 1. for the Σ^+ -lifetime yields a lifetime value $> 2.6 \times 10^{-10}$ sec. This is unreasonably large and can only be due to a statistical fluctuation. We calculated therefore a lower limit taking the arithmetic mean of the lifetimes for all decays at flight. The value obtained in this way is

$$\tau = (1.17_{-0.35}^{+0.47}) \times 10^{-10} \text{ sec.}$$

*) There are experimental results which indicate f. i. parity conservation in the process $\pi^- + p \rightarrow \Lambda + K^{22)}$. But on the other hand we know cloud-chamber experiments²³⁾ which could be consistent with parity nonconservation in the reaction $\Sigma + N \rightarrow \Lambda + N$.

Unfortunately the statistics is too poor, but it could easily be completed by a compilation of already existing data from K^- -capture stars at flight in emulsions.

Finally we mention another possible check, namely a bubble chamber exposure of type $p + p \rightarrow \Sigma + N + K$ and a lifetime study of the resulting Σ 's.

Table III

Event No.	Charged decay-product	T^{Star} (MeV)	T^{Decay} (MeV)	Potential time of flight star $\times 10^{13}$ sec	Potential time of flight decay $\times 10^{13}$ sec	Lifetime $\times 10^{13}$ sec
B 471	π	117	115	3650	3480	150
B 325	π	50	36	1235	820	415
B 72	π	98	84	2850	2350	500
K 235	π	52	28	1300	600	700
B 370	π	115	78	3480	2145	1335
B 252	π	63	16	1650	310	1340
Ch 269	Capture	54	0	1355	0	>1355
Lo 103	π	71	26	1925	545	1380
S 76	P	68	19	1820	370	1450
B 48	π^-	117	47	3650	1140	2510
Lo 19	π^-	107	27	3100	570	2530
I 171	P	54	34	1355	760	595
I 82	π^+	57	0	1450	0	>1450

We are very indebted to Drs. JAUNEAU, LOFGREN and TEUCHER. They arranged the exposure of our stack in Berkeley.

Our sincere thanks are due to Profs. PEYROU and WALTER THIRRING for many critical remarks and especially to Prof. HOUTERMANS for continuous support and encouragement.

The scanning team did efficient work, we are grateful to Mrs. B. ALBRECHT, E. BLASER, B. DZIUMBLA, E. KOCH, CH. PLUMETTAZ, I. RITSCHARD and S. SCHILT. Mrs. B. ALBRECHT and CH. PLUMETTAZ made precise measurements for us.

Our further thanks are due to the Schweizerische Studienkommission für Atomenergie, the Kommission für Atomwissenschaften and to the Schweizer Nationalfonds for financial support of this work.

References

¹⁾ E. LOHRMANN, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER, P. WALOSCHEK and H. WINZELER, Nuovo Cim. 7, 163 (1958).
²⁾ Y. EISENBERG, W. KOCH, E. LOHRMANN, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER, and H. WINZELER, Nuovo Cim. 9, 745 (1958).

- ³⁾ Y. EISENBERG, W. KOCH, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER, and H. WINZELER, *Nuovo Cim.* 17, 351 (1959).
 - ⁴⁾ M. NIKOLIĆ, W. KOCH, M. SCHNEEBERGER and H. WINZELER, submitted to the Kiev Conference 1959.
 - ⁵⁾ Proceedings of the 1958 international conf. on high energy physics, CERN, p. 265, 271. Rep. of D. A. GLASER, M. L. GOOD and D. R. O. MORRISON.
 - ⁶⁾ M. GELL-MAN and A. H. ROSENFELD, UCRL-3799, 79 (1957).
 - ⁷⁾ FRANK S. CRAWFORD, JR., M. CRESTI, R. L. DOUGLASS, MYRON L. GOOD, G. R. KALBFLEISCH, M. L. STEVENSON and H. K. TICHO, *Phys. Rev. Letters* 2, 266 (1959).
 - ⁸⁾ C. FRANZINETTI and G. MORPURGO, *Suppl. Nuovo Cim.* 6, 577 (1957).
 - ⁹⁾ L. W. ALVAREZ, H. BRADNER, P. FALK-VAIRANT, G. D. GOW, A. H. ROSENFELD, F. T. SOLMITZ and R. D. TRIPP, *Nuovo Cim.* 5, 1026 (1957).
 - ¹⁰⁾ Proceedings of the 1958 international conf. on high energy physics, CERN, p. 179. Rep. of M. F. KAPLON.
 - ¹¹⁾ W. KOCH, Y. EISENBERG, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER and H. WINZELER, to be published in *Helv. Phys. Acta*.
 - ¹²⁾ F. EISLER, R. PLANO, A. PRODELL, N. SAMIOS, M. SCHWARTZ, J. STEINBERGER, P. BASSI, V. BORELLI, G. PUPPI, H. TANAKA, P. WALOSCHEK, V. ZOBOLI, M. CONVERSI, P. FRANZINI, I. MANELLI, R. SANTANGELO, and V. SILVESTRI, *Nuovo Cim.* 10, 150 (1958).
 - ¹³⁾ M. NIKOLIĆ, Y. EISENBERG, W. KOCH, M. SCHNEEBERGER and H. WINZELER, to be published in *Helv. Phys. Acta*.
 - ¹⁴⁾ J. H. DAVIES, D. EVANS, P. H. FOWLER, P. R. FRANCOIS, M. W. FRIEDLÄNDER, R. HILLER, P. IREDALE, D. KEEFE, M. G. K. MENON, D. H. PERKINS and C. F. POWELL, *Suppl. Nuovo Cim.* 4, 472 (1956).
 - ¹⁵⁾ European Collaboration: The interaction of K^- -mesons with photographic emulsion nuclei, Preprint 1959.
 - ¹⁶⁾ G. L. BACCHELLA, A. BERTHELOT, A. BONETTI, O. GOUSSU, F. LEVY, M. RENÉ, D. REVEL, J. SACTON, L. SCARSI, G. TAGLIAFERRI et G. VANDERHAEGHE, *Nuovo Cim.* 10, 215 (1958).
 - ¹⁷⁾ T. D. LEE and C. N. YANG, *Phys. Rev.* 10, 822 (1956).
 - ¹⁸⁾ T. D. LEE and C. N. YANG, *Phys. Rev.* 104, 254 (1956).
 - ¹⁹⁾ A. PAIS, *Phys. Rev. Letters*, 1, 418 (1958).
 - ²⁰⁾ SAUL BARSHAY, *Phys. Rev. Letters*, 2, 315 (1959).
 - ²¹⁾ B. D'ESPANGNAT and J. PRENTKI, *Nuovo Cim.* 12, 164 (1959).
 - ²²⁾ Proceedings of the 1958 international conf. on high energy physics, CERN, p. 150. Rep. of J. STEINBERGER.
 - ²³⁾ H. BLUMENFELD, W. CHANOWSKY and L. M. LEDERMANN, *Nuovo Cim.* 8, 296 (1958).
-

Interactions of Antiprotons in Nuclear Emulsion

by J. Dyer, H. H. Heckmann and F. M. Smith

University of California, Radiation Laboratory, Berkeley

Y. Eisenberg*), W. Koch, M. Nikolić**), M. Schneeberger
and H. Winzeler

Physikalisches Institut der Universität Bern

(15. VIII. 1959)

Summary. In the last years many nuclear emulsion experiments with machine-produced antiprotons have been performed. The present publication is a small contribution to the increasing statistics on antiproton data in nuclear emulsion.

The principal experimental results obtained in the present experiment are the following:

The annihilation mean free path was found to be $17.1^{+6.0}_{-4.4}$ cm for the energy interval between 40 MeV and 200 MeV.

The average number of emitted charged pions per star was 1.80 ± 0.35 for the stars in flight and 2.13 ± 0.38 for the stars at rest.

Among the 30 analyzed annihilation stars 1 probable *K*-meson was found.

The angular distribution of the elastic scatterings down to a scattering angle of 1° is obtained.

Exposure

A stack of 175 stripped Ilford G-5 emulsions was exposed to the 700 MeV/c momentum negative particle beam of the Bevatron. The size of the plates was 15×22.5 cm². The flux of background pions was of the order of 2.3×10^5 π /cm² at the center of the beam. The antiprotons entered the plates perpendicular to the leading edge and came to rest after a mean path of 12.9 cm, corresponding to a mean energy of the antiprotons of 230 MeV at the entrance into the emulsions.

Scanning procedure

The tracks were chosen on the basis of ionization and of the angle of entrance relative to the angle of the background pions. The tracks were picked up along a line perpendicular to the direction of the beam at about 5 mm from the leading edge. The expected ionization for anti-

*) On leave of absence from the Weizmann Institute, Rehovoth.

**) On leave of absence from the Institute of Nuclear Sciences, BORIS KIDRICH, Belgrade.

proton tracks of the given momentum was about twice minimum. All tracks which were about twice minimum ionization and which satisfied the entrance angle criteria within $\pm 5^\circ$ degrees were followed until they either interacted in flight or came to rest in the emulsion. In this manner were found 32 antiprotons, of which 15 underwent an annihilation in flight and 17 interacted at rest. Since there was an appreciable flux of protons entering the edge and stopping throughout the body of the stack, no \bar{p}_e could be definitely identified.

Path length

The total followed antiproton path length was 326 cm. Fig. 1 shows the scanned path length as a function of the antiproton energy.

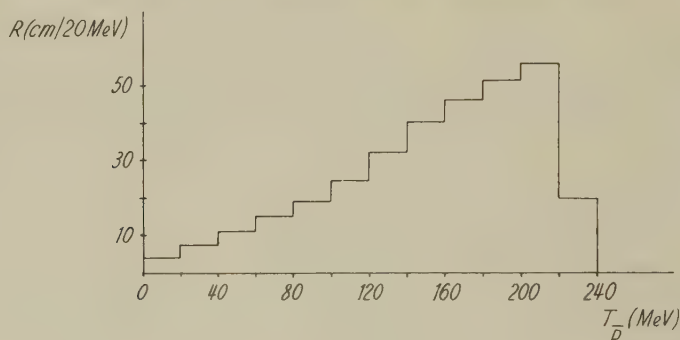


Fig. 1

Scanned antiproton path length as function of the antiproton energy

The antiproton energy at the point of the annihilation was determined by ionization measurements. We did not attempt to measure energies lower than 40 MeV.

Annihilation mean free path

As was already mentioned, we cannot prove that interactions which were classified as 'at rest' were really at rest. It is believed that it is possible to detect interactions in flight visually down to about 6 mm residual range, which corresponds to an antiproton kinetic energy of 40 MeV. Of the 17 cases classified as $T_p \leq 40$ MeV, 10 could be taken as at rest by the characteristic behaviour of the track in the last few microns. According to a precise measurement*) of the kinetic energy at the point of annihilation it was deduced that $< 5\%$ of those that ap-

*) O. CHAMBERLAIN, G. GOLDBABER, L. JAUNEAU, TH. KALOGEROPOULOS, E. SEGRÉ and R. SILBERBERG, The Antiproton-Nucleon Annihilation Process II, UCRL-8424 (1958).

pear 'at rest' were actually interactions in flight with $10 < T_p^- < 40$ MeV. We considered the remaining 7 events also at rest.

Table 1 gives the annihilation mean free path for different intervals of primary antiproton energy between 40 and 200 MeV.

Table 1

Mean free path for annihilation in the energy interval between 40 and 200 MeV primary antiproton energy

T_p^- (MeV)	path length (cm)	number of events	m. f. p. (cm)
40-70	18.2	1	18.2^{+73}_{-12}
70-100	26.9	2	13.5^{+25}_{-8}
100-150	75.3	7	10.8^{+6}_{-4}
150-200	118.7	4	29.7^{+27}_{-13}
40-200	239.1	14	$17.1^{+6.0}_{-4.4}$

(1 event was found at an energy of 230 MeV and 17 events had an energy below 40 MeV and were taken as at rest)

Small angle scattering

317 cm of track length were followed and all elastic scatterings with a projected angle $\geq 1^\circ$ were recorded. The cut off was made at a residual range of 5 mm which corresponds to an energy of 35 MeV. To test the scanning efficiency all tracks were followed twice by different observers.

To obtain the angles in space we used the analytical relation between the angle in space and its projection. If we denote the angular distribution in space by $F(\Theta)$ and the corresponding distribution of the projected angles by $f(\alpha)$, the relation is

$$f(\alpha) = \frac{2}{\pi} \int_{\alpha}^{\pi/2} \frac{F(\Theta) d\Theta}{\cos^2 \alpha \sqrt{\tan^2 \Theta - \tan^2 \alpha}}.$$

The calculation of $F(\Theta)$ was done by numerical integration. We give the experimental distribution of the projected angles and the calculated distribution of the space angles in Fig. 2.

We compare the obtained distribution with the distribution calculated by assuming point-nucleus Rutherford scattering, where the Rutherford scattering curve is normalized to the same number of scattering in the interval between 1° and 2° where Coulomb scattering is predominant. We observe that between 1° and 2° the fit is quite good, while for higher angles there seems to be a difference between the two curves, perhaps due to the finite size of the nucleus or to a possible destructive interference between Coulomb scattering and nuclear scattering.

Pions

All thin or grey secondary tracks were followed until the particles came to rest in the emulsion or until they left the stack or made an interaction in flight. Fast tracks which left the stack were gap-measured at the primary star and also at the point where they left the stack. This procedure allowed us to identify most of the tracks, even the steep ones. In addition, flat tracks with a dip $< 20^\circ$ in the unprocessed emulsion, were also scattered. In this way most fast particles could be identified. In

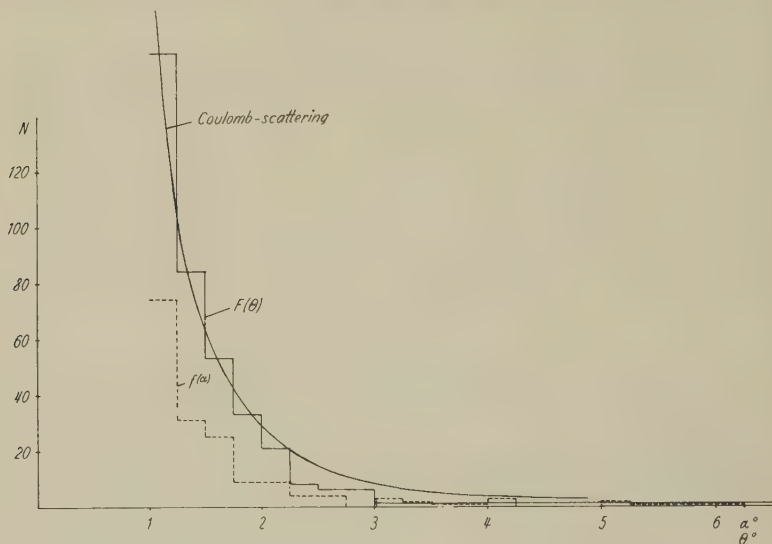


Fig. 2

some cases the particles were most likely to be pions, but the possibility that they were K -mesons could not be absolutely denied. Such particles however were counted as pions.

Table 2 gives a list of all unstable secondary particles emitted from the annihilation stars. It is noted when such a particle could be identified with certainty. In the other cases the most probable identity as well as other possible identities are listed, with their corresponding kinetic energies.

25 annihilation stars were associated with pion emission, 5 stars had no visible pions and 2 events were left out of the analysis, one which was situated in an endplate of the stack so that the secondaries could not be followed, and one star where a fast particle prong was so steep as to render any measurements on it impossible.

The average visible pion multiplicity is $32/15 = 2.13 \pm 0.38$ for the stars at rest and $27/15 = 1.80 \pm 0.35$ for the stars in flight.

Table 2

Unstable particles emitted from the annihilation stars

Event	$T_{\bar{p}}$	Identified particle kin. energy (MeV)		Most probable identity, kin. energy (MeV)		Other possible identity, kin. energy (MeV)	
1	0	π	103 ± 5				
		π	111 ± 9				
		π	215 ± 28				
		π	162 ± 9				
2	0	π	130 ± 10				
3	0	K	~ 285				
4	138	π^-	49				
		π	~ 93				
		π	86				
5	0	π	~ 80				
		π	~ 150	π	~ 110	K	~ 240
6	131	π^-	69				
		π	> 150	π^+	150		
7	82	π	51				
8	0	π	~ 100				
		π	150 ± 20				
9	100	π^-	72				
11	0	π	265 ± 50				
		π	254 ± 63				
12	0	π	186 ± 27				
		π	~ 190	π	~ 100	K	~ 256
13	135	π	> 90				
15	0	π	~ 100				
		π^-	100				
		π	> 70				
		π	~ 150				
16	0	π	> 150				
		π	> 150	π	~ 90	K	~ 270
17	64	π	130 ± 15				
18	119	π	~ 175				
		π	~ 240				
		π	~ 330				
		π	~ 108				

Table 2 (continued)

Event	$T_{\bar{p}}$	Identified particle kin. energy (MeV)		Most probable identity, kin. energy (MeV)		Other possible identity, kin. energy (MeV)	
20	0	π	~ 280				
		π^+	61				
		π	130				
21	155	π^-	78				
		π	219				
		π	> 360				
		π	> 460				
23	98	π	> 150				
25	0	π	293				
26	151	π^-	36				
		π	114				
27	0	π	56				
		π^-	32				
		π	> 80				
		π	91 ± 15				
28	121	π	> 70				
		π^+	98				
30	230	π^-	27				
		π	> 100				
33	173	π	108 ± 13	π	~ 50	K	~ 170
34	0	π	77 ± 11				
		π	> 150				

K-mesons

Among the particles emitted in the annihilations we did not observe any K -mesons either coming to rest or decaying in flight. But among the emitted fast particles, one track, on the basis of gap-length and scattering measurements, could only be explained as belonging to a K -meson. It is listed in table 2 as identified case. This ratio is in agreement with the value of $(3.5 \pm 1.5)\%$ obtained by CHAMBERLAIN et al. (see ref. page 560). In the case of 4 fast particles the possibility of a K -meson could not entirely be dismissed, due to large errors in the ionization measurements. Those tracks were too steep to allow scattering measurements. We considered those tracks as belonging to pions. If we take those 4 doubtful cases as K -mesons we get an upper limit for K -meson production of 5/30.

Visible energy release

The total available energy in an antiproton annihilation at rest is $Q = 1876$ MeV. This energy is released mainly in pions, evaporation particles and occasionally in strange particles. The energy given to pions is already listed in table 2. To obtain the energy given to evaporation particles the two laboratories engaged in the analysis of the events followed somewhat different criteria. The Berkeley team made gap count measurements

Table 3
Visible Energy Release in the Annihilation Stars

No.	T_p^-	N_π	E_π	N_{ev}	N_{ko}	N_H	E_{ev}	E_{ko}	E_H	E_K	E_{vis}	W	E_{vis}/W
1	0	4	1151	7	1	8	274	135	409		1560	1868	0.84
2	0	1	270	0	0	0	0	0	0		270	1868	0.14
3	0	0	0	2	2	4	30	83	113	779	892	1868	0.48
4	138	3	648	4	2	6	129	87	216		864	2006	0.43
5	0	3	760	1	0	1	20	0	20		780	1868	0.42
6	131	3	790	3	3	6	62	219	281		1071	1999	0.54
7	82	1	191	10	1	11	158	91	249		440	1950	0.23
8	0	2	530	5	3	8	102	399	501		1031	1868	0.55
9	100	1	212	4	4	8	63	237	300		512	1968	0.26
10	0	0	0	4	2	6	63	190	253		253	1968	0.14
11	0	2	799	3	1	4	38	105	143		942	1868	0.50
12	0	3	896	0	0	0	0	0	0		896	1868	0.48
13	135	1	230	1	1	2	24	79	103		333	2003	0.16
14	177	0	0	4	2	6	84	203	287		287	1985	0.15
15	0	4	980	0	0	0	0	0	0		980	1868	0.52
16	0	3	810	1	0	1	20	0	20		830	1868	0.44
17	64	1	270	2	0	2	28	0	28		298	1932	0.16
18	119	4	1413	3	1	4	119	76	195		1608	1987	0.81
19	0	0	0	2	1	3	54	43	97		97	1868	0.05
20	0	3	891	2	0	2	23	0	23		914	1868	0.49
21	155	4	1677	0	0	0	0	0	0		1677	2033	0.82
23	98	1	290	6	3	9	119	258	377		667	1966	0.34
25	0	1	433	2	2	4	49	406	455		888	1868	0.47
26	151	2	430	6	9	15	141	554	695		1125	2019	0.56
27	0	4	820	3	0	3	54	0	54		874	1868	0.47
28	121	2	448	3	2	5	59	80	139		587	1989	0.30
29	0												not analyzed
30	230	2	407	9	6	15	213	453	666		1073	2098	0.51
31	0												not analyzed
32	188	0	0	3	0	3	52	0	52		52	2065	0.03
33	173	2	438	4	3	7	103	514	617		1055	2041	0.52
34	0	2	507	0	0	0	0	0	0		507	1868	0.27

on all the heavy tracks and was thus able to distinguish between protons, deuterons and alpha particles. The Berne group took all black tracks longer than $120\ \mu$ as protons, those between $30\ \mu$ and $100\ \mu$ as alpha particles and assigned to all shorter prongs a total energy of $20\ \text{MeV}^*$).

Protons were given a binding energy of $8\ \text{MeV}$, alpha particles $4\ \text{MeV}$. Protons with an energy $\geq 35\ \text{MeV}$ were taken as knock-on particles. No attempt was made to say anything about the energy given to neutral particles, such as neutrons, neutral pions and K^0 -mesons.



Fig. 3

Ratio of visible energy E_{vis} to total available energy W for the annihilation stars

Table 3 shows the number N_π of pions, their total energy E_π per star, the numbers of heavy prongs N_H consisting of evaporation particles N_{ev} and knock-on particles N_{ko} . Also given are their respective energies including binding energies E_H , E_{ev} and E_{ko} . In the case where a K -meson is suggested its total energy is given. E_{vis} is the total visible energy, W the total available energy $W = Q + T_{\bar{p}}$. The last column lists the ratio of visible energy to available energy. This ratio is also given in Fig. 3.

Acknowledgements

We are indebted to the Bevatron crew for making the exposure possible and to Dr. WARREN CHUPP who undertook the major responsibility of setting up the beam for the experiment. We want to thank the scanning technicians of both laboratories for their efforts which contributed much to the program.

*) J. HORNBOSTEL and E. O. SALANT, Phys. Rev. 102, 502 (1956).

Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag_2S , Ag_2Se , Cu_2Se

par **P. Junod**

Laboratoire de physique du corps solide, E.P.F., Zurich

(15 VIII 1959)

Résumé. Les combinaisons Ag_2S , Ag_2Se et Cu_2Se furent préparées et purifiées par fusion de zone. Des mesures de la conductivité électrique, de l'effet Hall et des tensions thermoélectriques ont montré que dans la phase cristalline inférieure β , Ag_2S et Ag_2Se sont des semi-conducteurs intrinsèques dont on a déterminé les paramètres, soient l'énergie d'activation ΔE , les mobilités μ et les masses effectives:

	ΔE eV	$\mu = \frac{\mu_n}{\mu_p}$	$\mu_n(100^\circ\text{C})$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$\mu_p(100^\circ\text{C})$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$\frac{m_0}{m_n^*}$	$\frac{m_0}{m_p^*}$
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$	1,3	3,4	63,5	19	0,22	0,13
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	0,07	3,8	1920	505	3,13	1,86

Aux températures supérieures à T_c (modification α) Ag_2S et Ag_2Se ont les propriétés d'un métal à faible concentration électronique:

$$n \approx (2-4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Une étude détaillée des zones de BRILLOUIN a permis d'expliquer ce comportement.

La combinaison Cu_2Se ne peut être préparée de façon stoechiométrique, aussi les échantillons de cette substance présentent-ils une conduction à caractère métallique.

Introduction

L'intérêt de la physique des semi-conducteurs pour les combinaisons intermétalliques ne datant que de quelques années, on peut s'étonner du nombre élevé de composés dont les propriétés sont aujourd'hui connues. Ce développement très rapide s'explique avant tout par la mise à disposition du chercheur, de matériaux toujours plus purs, et par la découverte de méthodes de préparation et de purification très puissantes.

Ce développement rapide contraste singulièrement avec l'évolution concernant les sélénures et sulfures de cuivre et d'argent. En effet, en 1834 déjà, FARADAY mesurait la conductivité électrique de Ag_2S , et depuis les recherches se sont poursuivies avec un intérêt toujours re-

nouvelé. Malheureusement, la pureté des échantillons était en général insuffisante, et de plus, les méthodes électrochimiques employées ne donnèrent pas toujours des résultats concluants.

Dans ces conditions, une interprétation univoque des mesures était évidemment impossible. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'étude de ces substances à l'aide des méthodes de préparation et de mesure employées dans la physique des semi-conducteurs.

I. Mesures antérieures

11. Structure cristalline

Ces trois combinaisons présentent un changement de phase allotropique du premier ordre; d'autre part, les atomes métalliques Cu ou Ag n'ont pas de position bien déterminée, mais peuvent, à l'intérieur de la cellule élémentaire, occuper un grand nombre de places différentes. Ces deux faits compliquèrent singulièrement l'interprétation des diagrammes de rayons X et, il fallu attendre les travaux de RAHLFS¹⁾ pour connaître ces structures de façon satisfaisante. Les résultats de RAHLFS furent récemment confirmés et complétés par BOETTCHER²⁾ qui, grâce à la diffraction électronique put décrire non seulement la structure, mais aussi la cinétique du changement de phase. (BOETTCHER donne en plus une bibliographie complète de la structure.)

Les résultats admis aujourd'hui sont résumés dans le tableau I qui nous montre que dans la phase inférieure β ($T < T_c$) les trois substances

Tableau I
Structures des séléniures et sulfures de cuivre et d'argent
d'après RAHLFS et BOETTCHER)

	Ag ₂ S	Ag ₂ Se	Cu ₂ Se
T_c	$T_{c_1} \simeq 170^\circ\text{C}$ $T_c \simeq 180^\circ\text{C}$	133°C	dépend fortement de la stoechiométrie $100 < T_c < 200^\circ\text{C}$
$T < T_{c_1}$	orthorhombique f. c. $a = 6,92$ $b = 6,88 - 6,99$ $c = 4,77$	quadra- tique f. c. $a = b = 7,06$ $c = 4,98$	cubique f. c. ou quadra- tique f. c. suivant la stoechiométrie et le traitement thermique
$T_{c_1} < T < T_c$	quadratique f. c. $a = b = 6,90$ $c = 4,77$		
$T > T_c$	cubique centrée $a = 4,88$	$a = 4,98$	cubique f. c. $a = 5,80 \pm 0,1$

(Les valeurs des paramètres du réseau sont données en angströms.)

sont très semblables. Les atomes de S ou de Se forment une maille à faces centrées; les atomes métalliques occupent à l'intérieur de la cellule élémentaire des positions qui n'ont pu jusqu'ici être déterminées de façon exacte.

Dans la phase supérieure α ($T > T_c$) les structures de Ag_2S et Ag_2Se restent semblables entre elles: les atomes de S ou de Se forment alors une maille cubique centrée intérieurement, maille dans laquelle les 4 atomes d'argent nécessaires à la stoechiométrie sont répartis suivant les 42 positions illustrées par la figure 1. Le Cu_2Se se transforme également, la cellule élémentaire devient cubique, mais reste à faces centrées.

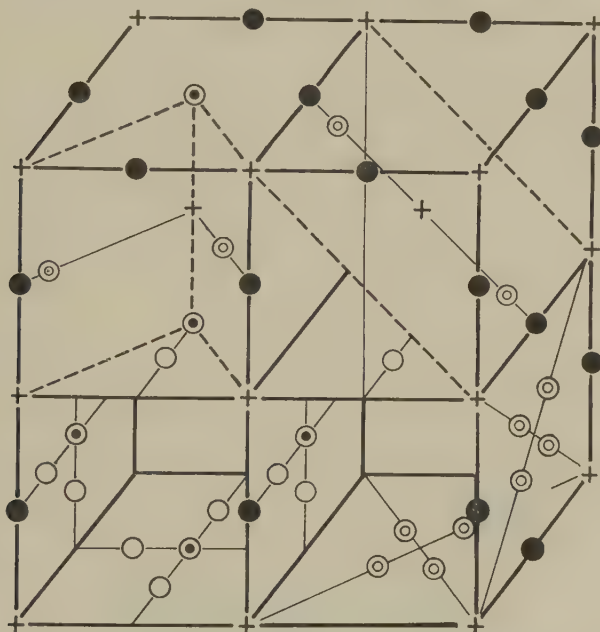


Fig. 1

Positions possibles des Atomes dans Ag_2Se

- + Atomes de Se (réseau cubique centré).
- ○ Atomes de Ag: $6(e)$: $[(1/2 \ 00); (0 \ 1/2 \ 0); (0 \ 0 \ 1/2)]$.
- Atomes de Ag: $12(h)$: $[\pm(1/2 \ 0 \ 1/4) \pm (1/4 \ 1/2 \ 0) \pm (0 \ 1/4 \ 1/2)]$.
- ⊙ Atomes de Ag: $24(g)$: ($u = 5/8$) $[\pm(u \ \bar{u} \ 0) \pm (u \ u \ 0) \pm (0 \ u \ \bar{u})$
 $\pm (0 \ u \ u) \pm (u \ 0 \ \bar{u}) \pm (u \ 0 \ u)]$

Le mécanisme du changement de phase, tel qu'il ressort des travaux de BOETTCHER²⁾ fait l'objet de la figure 2. On y voit que pour Ag_2Se par exemple, une très faible contraction ($< 1\%$ en volume) de la cellule quadratique suffit à faire apparaître la symétrie cubique. Les résultats sont pratiquement les mêmes pour Ag_2S .

Nous ne pouvons ici entrer dans les détails, nous remarquerons simplement avec BOETTCHER et RAHLFS que la structure aussi bien que la température du changement de phase dépendent très fortement de la stoechiométrie.*) En outre, les phases α ($T > T_c$) décrites ici se transforment également si la température devient suffisamment élevée. Elles ne sont en

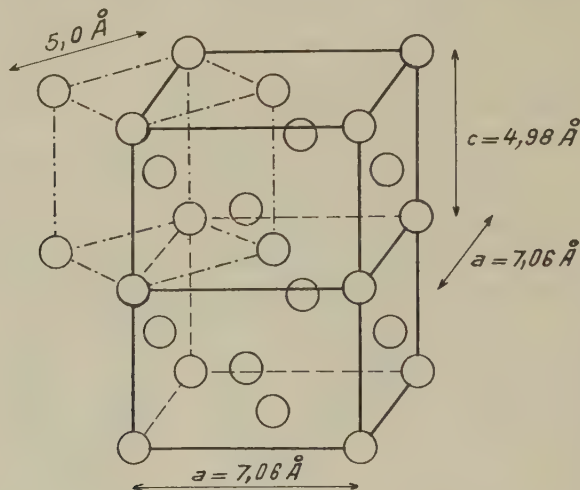


Fig. 2

Position des Atomes de Se dans Ag_2Se

effet stables que dans un domaine de température de 200° environ, au-dessus du point de transformation T_c . Nous avons cependant limité nos recherches à l'étude des phases α et β .

12. Conductivité électrique et effet Hall

La conductivité de ces composés donna lieu à une controverse animée entre de nombreux auteurs, et spécialement entre TUBANDT et WAGNER. Si les cas de Ag_2Se et de Cu_2Se furent rapidement élucidés, il n'en est pas de même de Ag_2S à propos duquel les recherches se poursuivent aujourd'hui encore de façon intensive. Nous ne pouvons ici que rappeler brièvement les grandes lignes de cette évolution.

*) Ce fait est confirmé par le travail de A. J. Frueh (Zschr. f. Kristallographie, 110 2 (1958)) dont nous n'avons eu connaissance qu'en cours d'impression. Ce dernier opérant sur des monocristaux naturels de Ag_2S détermine pour cette substance dans la phase β une cellule monoclinique ayant les paramètres: $a = 4,23 \text{ \AA}$, $b = 6,91 \text{ \AA}$, $c = 7,87 \text{ \AA}$; $\beta = 99^\circ 35'$. Ceci ne change toutefois pas l'interprétation de nos mesures qui portent avant tout sur la phase α cubique centrée.

La mesure de la conductivité ionique σ_{ion} se fait soit par contrôle direct de la loi de FARADAY, soit par mesure de la diffusion d'atomes marqués. TUBANDT³⁾, qui avait développé et appliqué la première de ces méthodes avec succès à de nombreux composés tels que les halogénures de cuivre, publia en 1932 ses mesures relatives à Ag_2S et Ag_2Se : pour lui, ces deux combinaisons sont dans la phase α des conducteurs ioniques purs. La conduction de $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ serait avant tout ionique, tandis que celle de $\beta - \text{Ag}_2\text{Se}$ serait électronique.

Ces résultats étaient en contradiction flagrante avec les mesures d'effet Hall de KLAIBER⁴⁾ qui prouvèrent l'existence d'une concentration non négligeable d'électrons libres dans Ag_2S . L'année suivante, en effet, WAGNER⁵⁾ publia des résultats différents basés sur des mesures de diffusion. D'après lui, dans $\alpha - \text{Ag}_2\text{S}$ et $\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}$, la conductivité ionique est $< 1\%$ de la conductivité totale. WAGNER réussit de plus à prouver que les résultats de TUBANDT avaient été faussés par des réactions secondaires à l'intérieur du sandwich $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. Tenant compte de ces phénomènes, TUBANDT⁶⁾ fit de nouvelles mesures et publia en 1934 des valeurs confirmant celles de WAGNER. Malheureusement, cette dernière publication est beaucoup moins connue dans la littérature que le premier article de 1932, article cité fréquemment aujourd'hui encore à propos de Ag_2S .

Le cas du Cu_2Se fut facilement éclairci, il ressort en effet des mesures de REINHOLD⁷⁾ que la conductivité ionique de Cu_2Se n'est pas supérieure à 1% de la conductivité totale.

En résumé, on peut donc dire que les combinaisons Ag_2Se et Cu_2Se présentent dans les deux phases une conduction électronique. La valeur absolue de la conductivité ionique est grande en fait, et du même ordre de grandeur que celle des meilleurs conducteurs ioniques, ainsi qu'il ressort d'une comparaison avec les mesures de KETELAAR⁸⁾ relatives à Ag_2HgI_4 ; la valeur relative est cependant très faible. Le sulfure d'argent Ag_2S , lui aussi, présente à haute température une conduction électronique, mais à basse température par contre, une conduction mixte dépendant fortement de la composition.

C'est ce dernier point qui fait l'objet des publications récentes de HEBB⁹⁾, MIYATANI¹⁰⁾ et WAGNER¹¹⁾. De ces travaux, il ressort que Ag_2S présente un certain domaine d'homogénéité variable avec la température. Les conductivités σ_{ion} et σ_{el} sont comparables dans le cas d'un échantillon riche en soufre; σ_{ion} par contre qui est indépendant de la composition est très inférieur ($\simeq 1\%$) à σ_{el} dans le cas d'un échantillon saturé en argent. Nous reviendrons à ces travaux de façon plus approfondie lors de la discussion de nos résultats.

II. Partie expérimentale

21. Diagrammes d'états; méthodes de préparation et de purification des échantillons; cristallisation

Diagrammes d'états

Les diagrammes d'états et les propriétés métallurgiques des trois substances, étant semblables, nous les discuterons parallèlement (sous l'appellation générale de M_2X). Pour les questions de détail, nous nous reporterons à l'étude faite par KRACEK¹²⁾ pour Ag_2S .

Ce dernier soulève une question importante relative au domaine d'homogénéité de ce composé. Il a en effet observé lors du refroidissement, l'apparition en surface de fils d'argent très fins. Ce fait est général, et nous l'avons rencontré également dans le cas des autres composés. On peut évidemment éviter ce phénomène en refroidissant brusquement l'échantillon. On court alors le risque de n'avoir pas une structure cristalline déterminée, mais seulement un mélange des deux phases.

On doit donc admettre, ainsi que l'avaient signalé REINHOLD¹³⁾ puis WAGNER¹⁴⁾, que les composés M_2X sont des cas limites. A haute température, ces combinaisons possèdent un certain domaine d'homogénéité et peuvent ainsi dissoudre un léger excès de soufre ou d'argent. Lors du refroidissement, la solubilité pour l'argent diminue, et devient même si faible qu'il est impossible d'obtenir un composé véritablement monophasique répondant à la formule M_2X . On obtient toujours une combinaison de la forme $M_{2-\epsilon}X$. HUME-ROTHERY¹⁵⁾ signale un cas semblable, c'est le $CuAl_2$ qui se trouve en dehors du domaine d'homogénéité de la phase hypothétiquement construite sur ce composé. WAGNER donne pour l' Ag_2S à $160^\circ C$:

$$\epsilon = 3 \cdot 10^{-5} \text{ atome-g. d'Ag par mole d'Ag}_2S$$

Pour le Cu_2Se à $20^\circ C$, nous avons observé la valeur suivante:

$$\epsilon = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Nous verrons cependant que par la technique de la fusion de zone, on peut réduire considérablement ces déviations et obtenir des combinaisons *quasi-stoechiométriques* pour lesquelles la concentration totale des impuretés à basse température est de 10^{-5} environ. (Ag_2Se .)

Méthodes de préparation

La méthode de préparation de ces composés est en fait dictée par les propriétés thermo-chimiques des constituants. Les points de fusion des combinaisons

Point de fusion de Ag_2S : $838^\circ C$

Point de fusion de Ag_2Se : $897^\circ C$

Point de fusion de Cu_2Se : $1110^\circ C$

sont en effet beaucoup plus élevés que les points d'ébullition du soufre (444°C) et du sélénium (685°C). On est donc obligé de travailler en enceinte fermée. Nous avons opéré par fusion sous vide des éléments dans des tubes de quartz scellés. Les creusets avaient auparavant été nettoyés par chauffage à 1000°C dans une atmosphère de chlore, afin d'éliminer les impuretés métalliques. Ceci était nécessaire car nous avons travaillé avec des éléments de base très purs (livrés par Johnson, Matthey & Co., London) répondant à l'analyse spectroscopique suivante:

Ag: 99,9995%

Cu: 99,9995%

Se: 99,999 %

S: 99,9995%

Fusion de zone

Les échantillons ainsi obtenus furent ensuite purifiés par fusion de zone, opération au cours de laquelle on doit évidemment contrôler la pression de vapeur des métalloïdes S et Se. Cette variante de la méthode de PFANN fut décrite par BOOMGAARD¹⁶). On doit veiller à ce que la vapeur ne puisse se condenser sur aucune partie froide, et compenser les pertes dues à l'évaporation par une addition de l'élément volatil. Dans notre cas, la solubilité du métalloïde dans la combinaison étant très grande

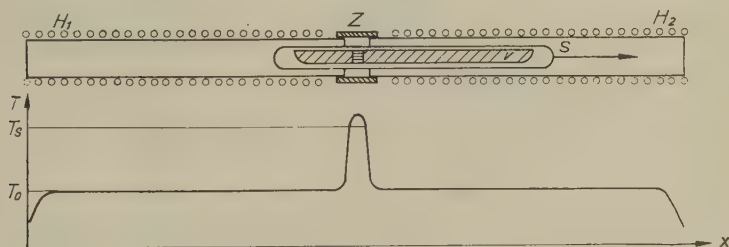


Fig. 3

Fusion par Zone d'un Composé Volatil

Les fours latéraux empêchent la condensation des vapeurs

H_1, H_2 : corps de chauffe latéraux.

S: tube de quartz scellé.

V: composé à purifier.

Z: chauffage par rayonnement.

T_s : point de fusion du composé.

T_0 : température des fours latéraux.

* $T_0 >$ point de condensation des vapeurs saturées.

(par opposition à celle du métal), on ne peut ajouter de soufre ou de sélénium supplémentaire. On doit donc se contenter d'empêcher la condensation des vapeurs.

L'appareil employé est schématisé dans la figure 3. Il comprend un corps de chauffe central flanqué, sur les côtés, de 2 corps de chauffe in-

dépendants, grâce auxquels on peut porter tout le système à une température supérieure au point de condensation des vapeurs saturées.

Ces deux fours latéraux favorisent naturellement les phénomènes de diffusion à l'intérieur de l'échantillon et limitent ainsi le degré de pureté accessible. D'autre part, vu la grande mobilité des atomes d'argent à l'intérieur du réseau, on pouvait se demander si la fusion de zone aurait un effet appréciable. La figure 4 relative à Ag_2Se prouve que dans le cas

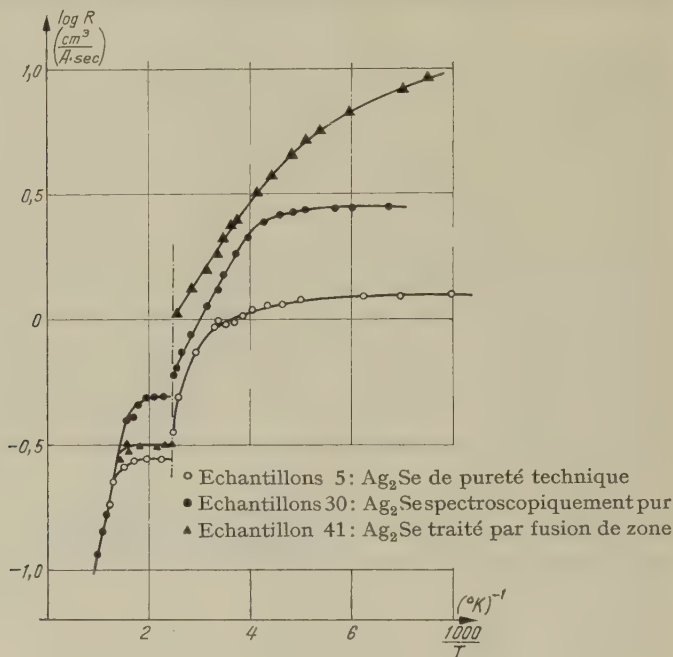


Fig. 4

Effet Hall de Ag_2Se . Influence de la pureté

de cette substance au moins, les effets sont concluants. Non seulement la valeur absolue de l'effet Hall est fortement changée, mais aussi le processus du changement de phase est influencé. Un échantillon pur présente en effet une discontinuité brusque, tandis que dans le cas d'un spécimen impur, la transformation est lente et s'étale sur un domaine de température pouvant atteindre 100°C . Nous discuterons les cas de Ag_2S et Cu_2Se par la suite.

Cristallisation

Des essais d'obtention de monocristaux par la méthode de BRIDGMAN furent négatifs dans le cas de Ag_2S et Ag_2Se . Il ressort des observations visuelles faites lors de la fusion de zone que la phase supérieure est facile-

ment monocristalline. Cependant, lors du refroidissement, au point de transformation, l'échantillon devient polycristallin.

Des monocristaux de Cu_2Se furent par contre obtenus facilement, soit par fusion zonale, soit par la méthode de BRIDGMAN.

Cette différence entre le Cu_2Se et les deux autres substances n'est pas explicable a priori, car le sélénure de cuivre subit un changement de volume du même ordre de grandeur que le sélénure d'argent. Cette différence se retrouve dans les propriétés mécaniques. Cu_2Se est dur et très cassant, tandis que Ag_2S et Ag_2Se sont ductiles et feraient davantage penser à des métaux.

22. Contrôle de la structure cristalline

Les mailles cristallines généralement admises sont décrites dans le tableau I. Nous avons alors remarqué que la structure dépend très sensiblement de la stoechiométrie et du mode de préparation des échantillons. Notre interprétation des résultats reposant presque exclusivement sur le réseau cristallin, un contrôle de ce dernier s'avérait nécessaire.

Ce contrôle fut effectué pour les trois substances, dans chacune des phases. La caméra employée était de marque UNICAM (Instruments Ltd. Cambridge, England).

Les résultats relatifs à Ag_2S et Ag_2Se concordent parfaitement avec les valeurs du tableau I.

Pour Cu_2Se , nous obtenons, dans la phase inférieure, une maille quadratique:

$$a = b = 11,63 \text{ \AA} \quad c = 11,40 \text{ \AA}.$$

C'est là un multiple de la cellule généralement admise; ces valeurs coïncident approximativement avec celles de BORCHERT¹⁷⁾:

$$a = b = 11,49 \text{ \AA} \quad c = 11,72 \text{ \AA}.$$

Dans la phase supérieure, la cellule de Cu_2Se est cubique à faces centrées. Les différences trouvées dans la littérature entre les différents auteurs proviennent certainement du fait qu'il est très difficile d'obtenir du Cu_2Se stoechiométrique. Si l'on compare entre elles les différentes valeurs citées dans la littérature:

RAHLFS	Cu_{2-x}Se	$a = 5,72 \text{ \AA}$	cubique	faces	centrées
BORCHERT	$\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$	$a = 5,73 \text{ \AA}$	"	"	"
BORCHERT	$\text{Cu}_{1,96}\text{Se}$	$a = 5,83 \text{ \AA}$	"	"	"
RAHLFS et BORCHERT	Cu_2Se	$a = 5,84 \text{ \AA}$	"	"	"
Nos mesures	Cu_2Se	$a = 5,86 \text{ \AA}$	"	"	"

on doit admettre que a augmente lorsque l'on se rapproche de la composition stoechiométrique. Ce fait parle en faveur de la qualité de nos échantillons.

23. Mesures électriques

23.1. Remarques préliminaires

La présence du changement de phase oblige lors des mesures à quelques précautions que nous récapitulerons brièvement :

1° Les mesures dans la phase inférieure ne sont reproductibles que tant que l'échantillon n'a pas été chauffé au-dessus du point de transformation T_c . Dans le cas contraire, un recuit s'impose à une température légèrement inférieure à T_c , si l'on veut éviter des phénomènes d'hystérésis s'étendant sur un temps très long. Ceci n'est pas étonnant si l'on se rappelle que les changements de phases en question ont lieu à des températures relativement basses ($< 200^\circ\text{C}$).

2° Les mesures dans la phase supérieure sont également reproductibles, mais seulement après un recuit de plusieurs heures, à une température d'au moins 200°C au-dessus du point de transformation. De plus, un changement de phase trop brusque dérange considérablement le réseau cristallin, et provoque même la formation de fentes dans l'échantillon, ce qui fausse les mesures de conductivité électrique par exemple. (L'effet Hall semble être moins sensible à de tels facteurs).

23.2. Conductivité électrique (σ)

La méthode de mesure de la conductivité électrique d'un semi-conducteur est classique. Nous avons employé un appareil construit par K. A. MULLER et J. WIELAND¹⁸⁾. C'est en principe un potentiomètre à courant alternatif de 73 périodes par seconde. Différents contrôles ont prouvé que dans tout le domaine de mesure, l'erreur relative ne dépasse pas 3%.

Les figures 5-7 montrent les conductibilités respectives des substances Ag_2S ¹⁹⁾, Ag_2Se , Cu_2Se . Le comportement des sélénure et sulfure d'argent est foncièrement différent suivant la phase cristalline dans laquelle on se trouve. Dans la phase inférieure, ces deux combinaisons sont *semi-conductrices*. Au changement de phase, σ augmente brusquement, et sa variation avec la température change de signe, devenant semblable à celle d'un *métal*. Les valeurs absolues des conductivités spécifiques sont à la température ambiante, très différentes :

$$\text{Ag}_2\text{S} (20^\circ\text{C}): 2,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\text{Ag}_2\text{Se} (20^\circ\text{C}): 10^3 \quad \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Mais comme Ag_2S possède une grande énergie d'activation, et présente au changement de phase une variation importante, (d'un facteur allant jusqu'à 10^3) la différence entre les deux conductivités dans la phase supérieure est moindre :

$$\text{Ag}_2\text{S} (200^\circ\text{C}): 3 \cdot 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\text{Ag}_2\text{Se} (200^\circ\text{C}): 1,5 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Le comportement de Cu_2Se est très différent. Dans tout le domaine de température couvert par nos mesures, soit depuis la température de l'air liquide jusqu'à 450°C , Cu_2Se a un comportement métallique. σ présente à 170°C une légère discontinuité, mais le caractère de la conduction reste inchangé. L'influence de la stoechiométrie sur cette combinaison est

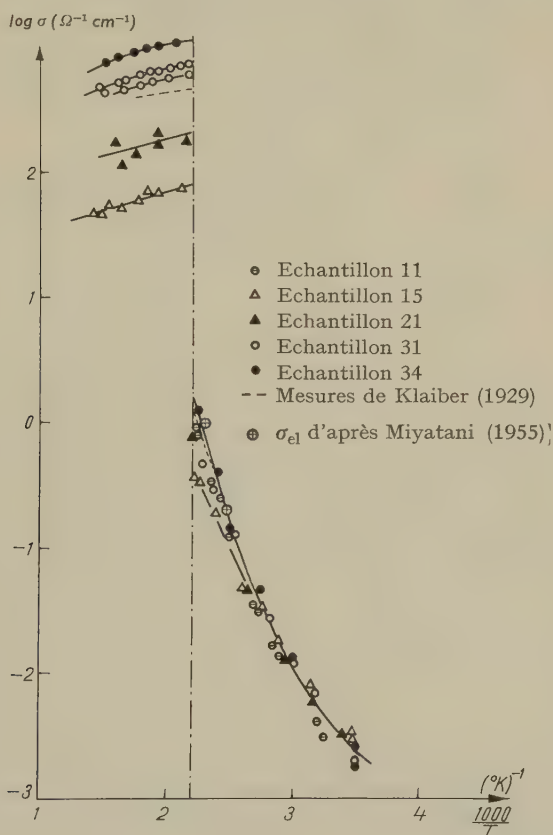


Fig. 5

Ag_2S . Conductivité électrique

illustré dans la figure 8 qui montre la conductibilité de quelques échantillons dont la composition varie de $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ à Cu_2Se . Le défaut de cuivre accentue encore le caractère métallique; σ augmente jusqu'à $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (pour $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ à 20°C) et la discontinuité disparaît. Un pseudocaractère semi-conducteur peut être observé suivant le traitement thermique infligé au spécimen; c'est le cas de l'échantillon 6 dans la figure 8, mais ce phénomène est irréversible.

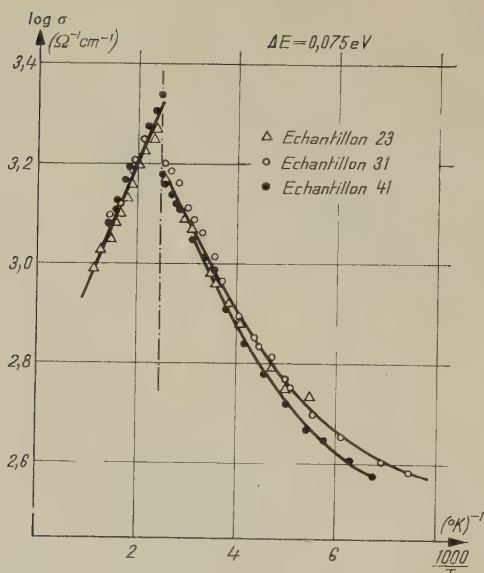


Fig. 6
Conductivité électrique de Ag_3Se

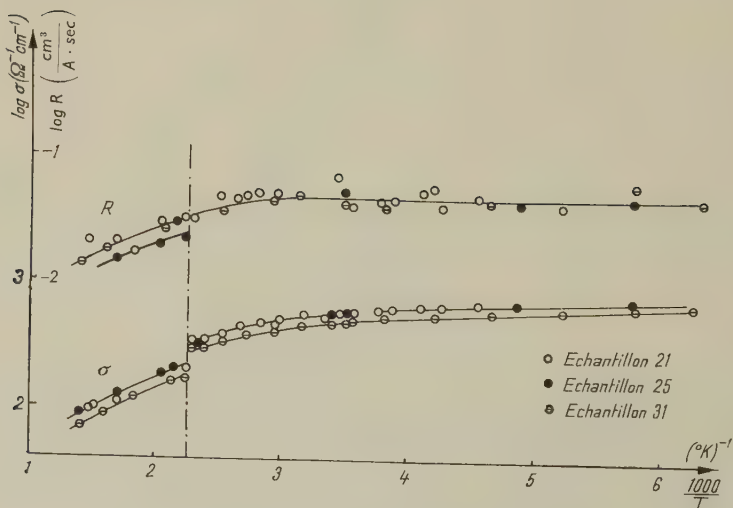


Fig. 7
Conductivité électrique et Effet Hall de Cu_2Se

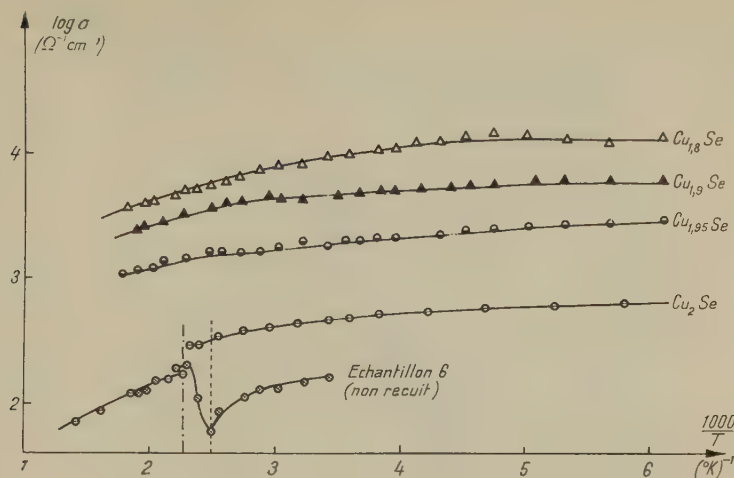


Fig. 8

Conductivité électrique de Cu_{2-x}Se

23.3 Effet Hall; magnétorésistance

La constante de Hall R fut mesurée à l'aide de l'appareil décrit déjà au paragraphe 23.2.

De nombreux auteurs ont insisté sur l'importance de la géométrie, aussi les échantillons furent-ils toujours dimensionnés de façon que le rapport de la longueur à la largeur soit de 3 au moins. C'est en effet ce qui ressort des travaux de LIPPMANN et KUERT²⁰⁾ d'une part, et DRABLE et WOLFE d'autre part²¹⁾.

Les mesures sont illustrées par les figures 7¹⁹⁾, 9 et 10. Les commentaires faits à propos de la conductivité restent valables.

Ag_2S et Ag_2Se

Ces deux combinaisons sont semi-conductrices dans la phase inférieure; la phase supérieure, par contre, semble présenter une conduction métallique. La diminution de R au point de transformation prouve une augmentation de la densité des porteurs libres. La figure 11 relative à Ag_2Se illustre ce fait de façon particulièrement nette. R reste en effet constant dans la phase supérieure, tant que la température ne dépasse pas 300°C ; c'est la limite de stabilité de la phase α que nous avons signalée déjà au paragraphe 11.

La constante de Hall est restée constamment négative pour tous les échantillons mesurés (on peut voir à ce propos, la théorie de HEBB⁹⁾). Des valeurs de R à basse température, on peut évaluer la concentration des impuretés. Pour Ag_2Se , la concentration d'impureté $N_D - N_A \cong 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

La valeur correspondante pour Ag_2S n'a pas pu être déterminée, les résistances de contact de cette combinaison étant trop élevées pour permettre des mesures à basse température.

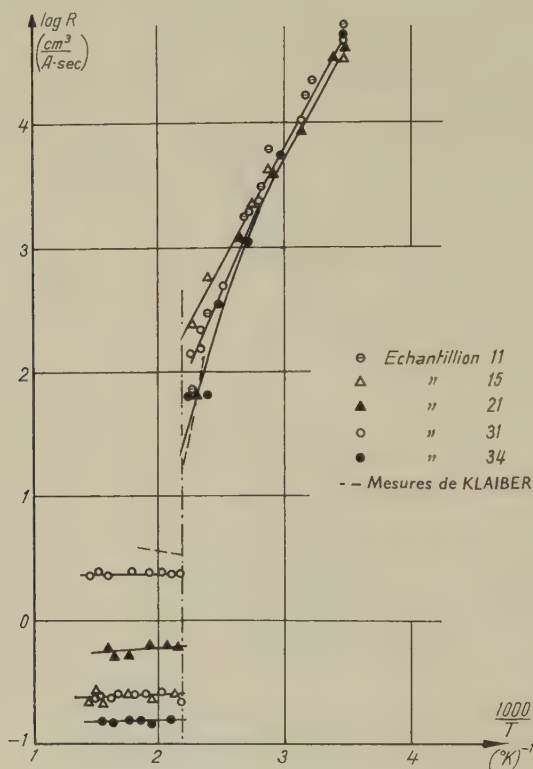


Fig. 9
Effet Hall de Ag_2S

Magnétorésistance de Ag_2Se

La variation magnétique transversale de la résistance (fig. 12) fut mesurée à basse température. Les mesures furent effectuées dans un champ magnétique de 8000 A/cm. L'effet maximum obtenu, 3%, est à la limite de la sensibilité de l'appareil de mesure, ce qui explique la forte dispersion des résultats.

Cu_2Se

La constante de Hall de ce composé est toujours positive, et indique un comportement métallique. Le signe + provient probablement d'un défaut en cuivre. La discontinuité à 170°C est faible, et n'indique pas de changement dans le mode de conduction.

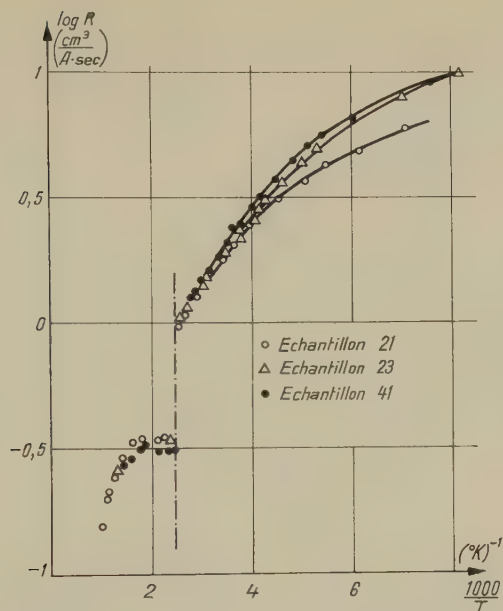


Fig. 10
Effet Hall de Ag_2S

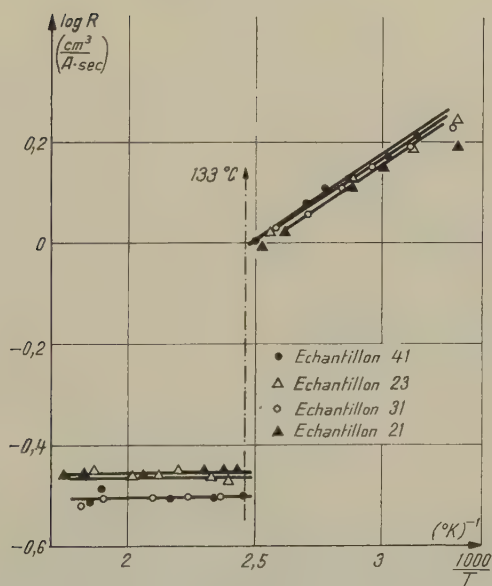


Fig. 11
Effet Hall de Ag_2Se au voisinage du point de transformation

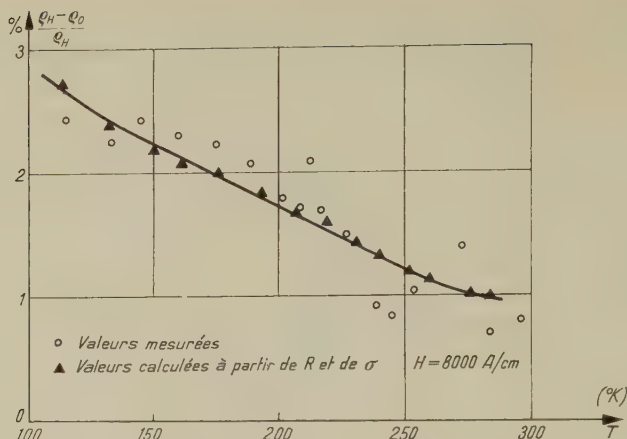


Fig. 12

Magnetorésistance de Ag_2Se

23.4. Tensions thermoélectriques

Les tensions thermoélectriques différentielles Θ furent mesurées pour les trois substances, avec l'aluminium comme métal de référence.

En théorie, on définit une valeur absolue Θ_0 à l'aide de la thermodynamique²²⁾:

$$\Theta_0 = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT$$

où μ désigne la chaleur réversible ou de Thomson. Expérimentalement, la tension thermoélectrique absolue se mesure par rapport au plomb²³⁾.

Nous avons choisi l'aluminium car même à haute température il ne réagit pas du tout avec les substances en question. De plus, ses tensions thermoélectriques absolues sont faibles. Le principe de la méthode est simple: l'échantillon pressé entre 2 blocs d'Al est porté à la température T . On crée entre ses extrémités une différence de température ΔT à laquelle correspond une différence de potentiel ΔV . La représentation graphique $\Delta V(\Delta T)$ est une droite si les valeurs de ΔT sont suffisamment faibles ($< 5^\circ\text{C}$). La grandeur ΔV est mesurée par la méthode du zéro à l'aide d'un potentiomètre Rubicon sensible à $0,1 \mu\text{V}$. La température était stabilisée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ à l'aide d'un régleur Borel.

Les figures 13, 14 et 15²⁴⁾ illustrent ces mesures, où à nouveau la différence entre les deux phases est flagrante. Comme pour l'effet Hall, le signe des tensions thermoélectriques est négatif pour les sélénure et sulfure d'argent, tandis qu'il est positif pour le sélénure de cuivre. La valeur absolue de Θ est très grande dans le cas de Ag_2S ; à 0°C , les valeurs sont en effet proche de 1 mV/deg . Ag_2Se par contre, est plus difficile à

mesurer, car l'énergie d'activation est très faible, et de plus, à cause du changement de phase, les mesures dans le domaine de la conductivité

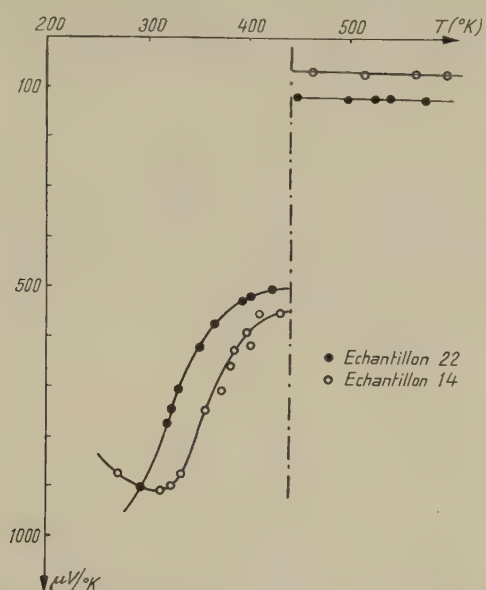


Fig. 13
Tensions Thermoelectriques $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Al}$

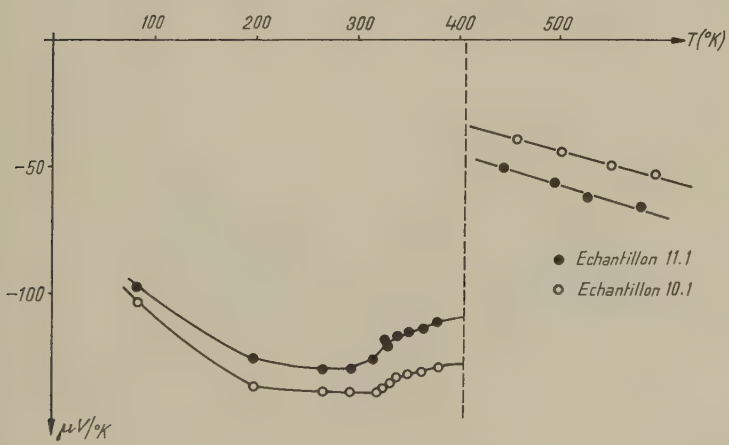


Fig. 14
Tensions Thermoelectriques $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Al}$

intrinsèque sont limitées à 130°C. Dans la phase α , la variation de Θ est proportionnelle à la température; c'est en général ce que l'on observe

pour les métaux. Au cours d'une mesure, les propriétés du contact échantillon/Al ne restent pas constantes, même si l'on place entre les deux une couche d'indium très mince ($d \simeq 0,1$ mm). Ces variations du potentiel de contact sont la cause d'une certaine dispersion qui est bien supérieure à celle que l'on devrait obtenir à partir des droites $\Delta V(\Delta T)$.

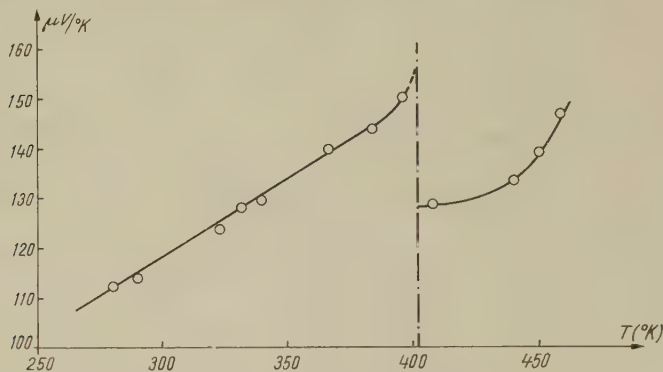


Fig. 15

Tensions thermoélectriques de $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Al}$

23.41. Mesure directe de la tension thermoélectrique $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}/\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$

La question du mode de conduction de Ag_2S et Ag_2Se sera discutée en détail par la suite. Il ressort cependant nettement des mesures discutées jusqu'ici que Ag_2S et Ag_2Se sont semi-conducteurs dans la phase inférieure et métalliques dans la phase supérieure. Le contact d'une phase α et d'une phase β est donc un contact métal/semi-conducteur idéal. On peut en effet le réaliser le long d'un même échantillon, sans soudure, ni apport de substance étrangère, ni contact avec l'atmosphère extérieure.

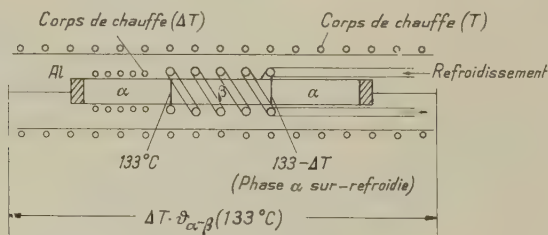


Fig. 16

Tensions thermoélectriques entre phases. (Ag_2Se)

La figure 16 montre schématiquement comment on peut, grâce à cette possibilité, mesurer les tensions thermo-électriques entre les 2 phases. On peut ainsi prouver que les contacts à l'indium employés n'étaient pas

nuisibles à la mesure. En effet, la valeur obtenue par mesure directe est la même que la valeur obtenue par différence, si l'on mesure les 2 phases séparément contre l'aluminium. La mesure directe n'est possible que parce que la phase supérieure peut être légèrement surrefroidie ($\approx 10^\circ\text{C}$) pour quelques heures.

23.5. Caractéristique d'un contact $(\alpha-\beta)\text{-Ag}_2\text{S}$

La caractéristique courant-tension d'un contact $\alpha-\beta$ est représentée par la figure 17. Le passage direct du courant a lieu lorsque le métal est positif, comme on est en droit de l'attendre pour un élément formé d'un métal et d'un semi-conducteur du type n . Afin d'obtenir une certaine stabilité, les phases α et β doivent être portées à des températures respectives aussi

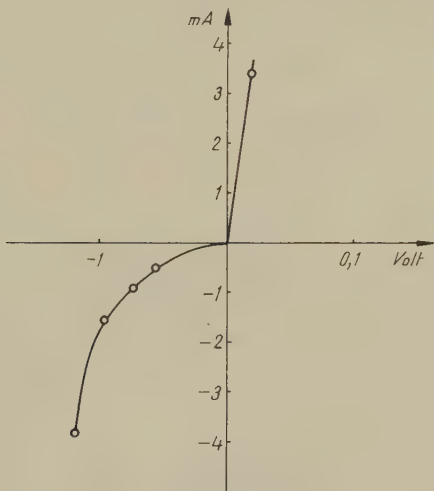


Fig. 17

Caractéristique courant-tension d'un contact $(\alpha-\beta)\text{-Ag}_2\text{S}$

voisines que possible du point de transformation. Cette expérience présente un intérêt certain. L'élément redresseur est en effet chimiquement homogène, et la caractéristique devient ohmique dès que la température est la même le long de tout l'échantillon. Le contact d'autre part, jouit de propriétés idéales.

23.6. Absorption optique de $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

L'absorption infra-rouge de Ag_2S fut mesurée à l'aide d'un spectromètre Beckman entre 0,5 et 2 μ . Les valeurs reportées dans la figure 18 ne sont que des valeurs relatives. L'absorption d' Ag_2S est en effet trop grande pour que l'on puisse mesurer directement la transparence d'une

plaque mince; un échantillon de 0,1 mm d'épaisseur est complètement opaque. La mesure a été effectuée à l'aide de pastilles obtenues par compression d'une poudre de KBr dans laquelle on avait dilué quelques mg d'Ag₂S.

La détermination de la longueur d'onde limite λ_g est difficile, et la méthode employée varie avec les auteurs. Moss²⁵⁾ propose comme définition de λ_g le point de la courbe où la pente est maximum. KAUER²⁶⁾ em-

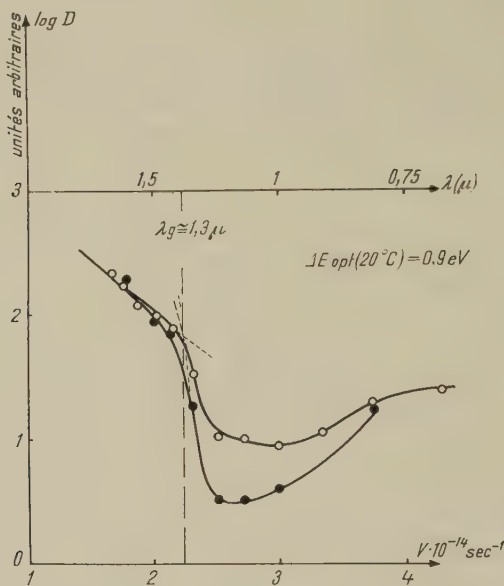


Fig. 18
Absorption optique de Ag₂S

ploie la méthode des tangentes illustrée dans la figure 18. La méthode de MAC FARLANE²⁷⁾ est inemployable ici, car on ne connaît pas la valeur absolue du coefficient d'absorption. Suivant la méthode employée, λ_g varie entre 1,3 et 1,35 μ . Cette valeur est en accord parfait avec celle donnée par Moss²⁸⁾, soit 1,35 μ .

23.7. Susceptibilité magnétique de Ag₂Se

La plupart des mesures décrites jusqu'ici se rapportaient à des phénomènes de transport. Il nous a paru important de mesurer en plus la susceptibilité magnétique χ . Celle-ci peut en effet nous renseigner utilement sur la qualité des échantillons et donner des précisions quant à la liaison chimique, et en particulier, en ce qui concerne la présence dans le réseau de molécules Se₂ ou de ions bivalents Ag⁺⁺ paramagnétiques.

La susceptibilité de Ag_2Se (fig. 19) est difficile à interpréter. Un calcul grossier à partir des valeurs atomiques montre que la susceptibilité mesurée est celle du réseau cristallin χ_g . La variation de χ_g avec la température étant différente dans les 2 phases, la valeur absolue l'est probablement aussi. La petite variation paramagnétique observée au changement de phase peut donc aussi bien provenir d'une variation de χ_g que d'une augmentation de la densité des porteurs.

La susceptibilité par gramme a été calculée à partir de la densité ($\rho = 8,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) mesurée par la méthode picnométrique.

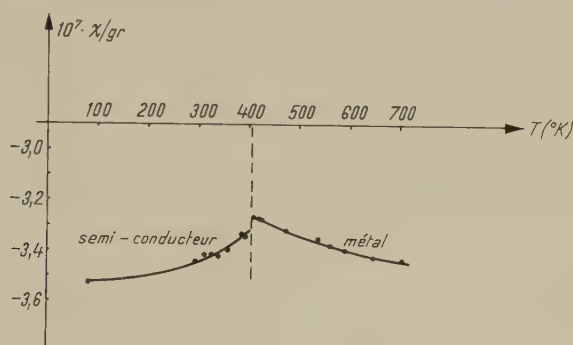


Fig. 19
Susceptibilité magnétique de Ag_2Se

Cette mesure de χ permet d'exclure la présence de ions Ag^{++} ; elle ne permet malheureusement pas de conclure quant à la présence de molécules Se_2 , sur lesquelles s'appuie HEBB⁹⁾ pour expliquer la conduction de type n de Ag_2Se .

23.8. Mode de conduction; essais de dotation

Les mesures décrites jusqu'ici prouvent que la conduction est toujours de même type: Ag_2S et Ag_2Se sont toujours de type n , tandis que Cu_2Se présente une conduction par trous. On interprète en général ces faits par la présence d'un excès d'argent dans le réseau d' Ag_2S (HEBB) et d'un défaut de cuivre dans Cu_2Se . Si cette explication est satisfaisante dans le cas du Cu_2Se , il n'en est pas du tout de même pour Ag_2S et Ag_2Se . L'expérience montre en effet de façon certaine que de ces deux composés, une certaine quantité d'Ag précipite au moment de la solidification; cet argent apparaît à la surface; on a donc la formation de défauts de Schottky dans le réseau.

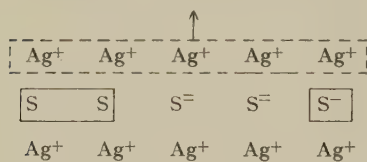
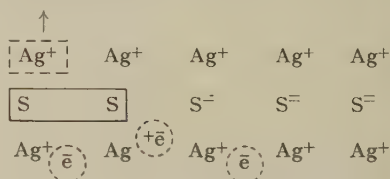
La solution proposée par HEBB est ingénieuse, mais difficile à prouver expérimentalement. D'après lui, une partie du soufre se trouverait dans le réseau, non pas lié à l'Ag, mais sous forme de molécules de S_2 . (Des essais tendant à prouver la présence de ces molécules S_2 paramagnétiques

par des mesures de susceptibilité n'ont pas réussi, la concentration étant trop faible.) On a donc deux processus différents qui, si l'on tient compte de la condition de neutralité pour tout le cristal, auront des effets contraires sur la densité des porteurs.

1. L'argent ne peut en effet quitter le cristal que sous forme atomique et non ionique; cette neutralisation aura lieu à l'aide d'un électron provenant d'un des ions S^{-} qui se transformera en ion S^{-} ; celui-ci agira comme piège à électron et donnera une conduction de type p . En principe, la neutralisation d'un ion Ag^{+} quittant le réseau pourrait avoir lieu également par l'intermédiaire d'un ion Ag^{+} devenant Ag^{++} ; les mesures de susceptibilité magnétique ont permis d'exclure ce dernier cas.

2. La formation d'une molécule S_2 à partir de deux ions S^{-} libère 4 électrons qui contribueront à la conduction. Ces électrons graviteront probablement autour de ions Ag^{+} , ce qui permet de parler d'un excès d'argent métallique.

Suivant la quantité d'Ag perdue par ségrégation, l'un des processus l'emportera et la conduction sera de type n ou p .

Fig. 20a) type p Fig. 20b) type n

La figure 20a) traite du cas où la ségrégation d'argent très forte l'emporte; la conduction sera du type p (Cu_2Se). Le cas inverse qui pourrait s'appliquer à Ag_2S et Ag_2Se fait l'objet de la figure 20b). On a dans ce cas des électrons en surplus qui, s'ils sont liés à des ions Ag^{+} , justifient l'hypothèse d'un excès d'Ag métallique.

Si l'on chauffe un échantillon de type n dans un milieu riche en vapeurs de soufre, la conductivité diminue car des électrons libres seront alors piégés par les atomes électronégatifs de soufre, les transformant en ions S^{-} . Ce résultat est en accord avec les expériences de REINHOLD et MOEHRING²⁹). Si la concentration de soufre augmente au-delà d'une certaine limite, on devrait obtenir finalement une conduction de type p ; cette dernière est probablement masquée par la conduction ionique qui augmente rapidement avec l'excès de soufre.

La conductivité d' Ag_2S offre une particularité qui nous semble parler en faveur de l'hypothèse formulée par HEBB. La conduction par impuretés est toujours la même, quel que soit l'échantillon (fig. 5); ceci pourrait provenir de la formation de ces molécules S_2 dont la concentration serait avant tout une fonction de la température.

Essais de dotation

La conduction de Ag_2S à basse température étant difficile à mesurer, nous avons limité nos essais à Ag_2Se . Au moyen du procédé dit de «zone leveling», nous avons ajouté à Ag_2Se des concentrations de Se allant de 10^{18} à 10^{20} atomes par cm^3 . Le Se semble s'incorporer au cristal, mais la conduction reste de type n et ne subit pas de variation importante. Il semble donc que le Se s'incorpore au cristal sous forme d'atomes neutres ou de molécules (év. Se_2); c'est ce qui ressort également des travaux de DEREN³⁰).

Des essais parallèles avec Cu_2Se eurent le même insuccès. La solubilité du cuivre dans Cu_2Se étant nulle, nous avons essayé de doter le cristal d'impuretés métalliques bivalentes. Nous avons choisi le Cd, le rayon de Cd^{++} étant très proche de celui de Cu^+ . Le cadmium s'incorpore au cristal, mais une quantité approximativement correspondante de cuivre apparaît à la surface et la conduction reste de type p .

III. Evaluation et interprétation des résultats expérimentaux*31. Ag_2Se , phase inférieure ou semi-conductrice*

Les mesures décrites au chapitre précédent prouvent que Ag_2Se est un semi-conducteur dans le domaine d'existence de la phase β . Nos échantillons présentent une conduction intrinsèque à partir de 50°C environ. Nous limiterons donc nos calculs pour cette phase au domaine de température compris entre 50°C et 130°C .

La méthode d'évaluation employée a été décrite de façon détaillée par BUSCH et WINKLER³¹). Nous nous contenterons ici d'en rappeler le principe. Sa validité est soumise aux hypothèses suivantes:

- a) le semi-conducteur est intrinsèque et non dégénéré;
- b) les surfaces d'énergie constante $E(\mathbf{K})$ sont sphériques;
- c) la diffusion des électrons est due aux phonons accoustiques;
- d) les masses effectives, de même que le rapport entre les mobilités des électrons et celles des trous sont indépendantes de la température.

Un semi-conducteur répondant à ces hypothèses peut être défini par les paramètres énumérés ci-dessous:

I Energie d'activation $\Delta E = \Delta E_0 - aT$.

II Mobilité des électrons $\mu_n(T)$ et des trous $\mu_p(T)$.

III Degrés de liberté moyens $f_{n,p}$ ($f = m_0/m^*$).

IV Concentration des porteurs $n_i(T) = p_i(T)$.

Avec l'emploi de ces notations, les formules relatives à la conductivité électrique σ , à l'effet Hall R et aux tensions thermoélectriques différentielles Θ prennent la forme suivante:

$$\sigma = e n_i (\mu_n + \mu_p) \quad (1)$$

$$R = -\frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{e n_i} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \quad (2)$$

$$\Theta = -\frac{k}{e} \left[\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \left(\frac{\Delta E_0}{2kT} + 2 - \frac{a}{2k} \right) - \frac{3}{4} \ln \frac{f_n}{f_p} \right] \quad (3)$$

n_i est défini par la formule (4)

$$n_i = p_i = 2 \left[\frac{2\pi m_0 k}{h^2} \right]^{3/2} \left[\frac{1}{f_n f_p} \right]^{3/4} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\Delta E/2kT} \quad (4)$$

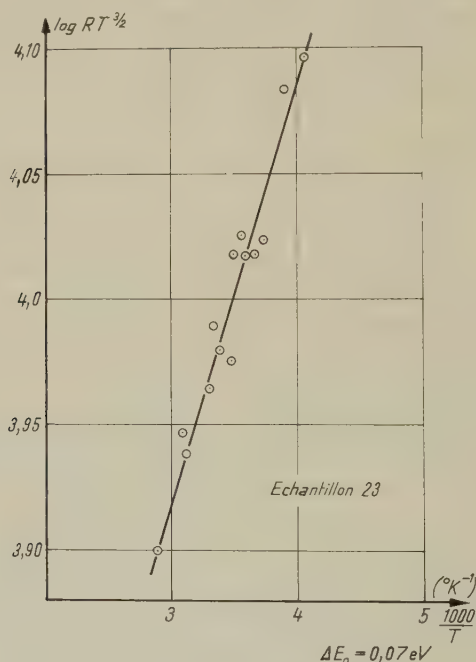


Fig. 21. Effet Hall de Ag_2Se

où m_0 est la masse de l'électron, h et k les constantes de PLANCK et de BOLTZMANN.

Si l'on mesure les grandeurs définies par les équations (1)–(3) en fonction de la température, on peut calculer les valeurs des paramètres I–IV. Indiquons brièvement la marche à suivre. On détermine:

1° L'énergie d'activation ΔE_0 à partir de la représentation graphique $\ln(RT^{3/2}) = f(1/T)$ basée sur la formule (2) (voir fig. 21).

2° Le rapport des mobilités $\mu = \mu_n/\mu_p$ à partir de la variation avec la température des tensions thermoélectriques. En effet, d'après (3) la représentation $\partial\Theta/\partial 1/T$ est une droite dont la pente $(\mu - 1)/(\mu + 1) \Delta E_0/2e$ permet de déterminer μ connaissant ΔE_0 (fig. 22).

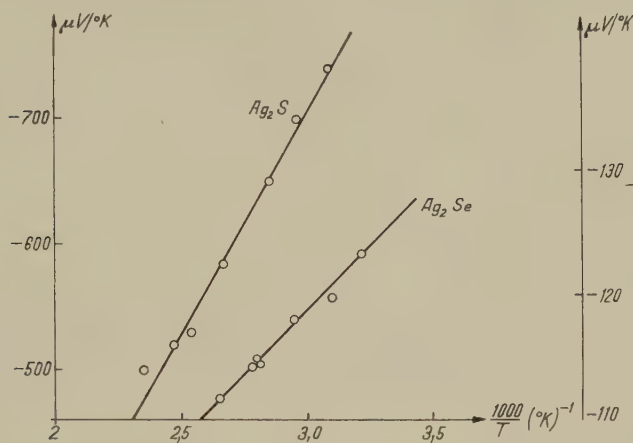


Fig. 22

Tensions thermoélectriques de Ag_2S et Ag_2Se

3° La figure 22 livre en plus la variation de l'énergie d'activation avec la température. En effet, l'équation $\Theta(T) = 0$ est satisfaite pour :

$$a = \frac{\Delta E_0}{T_0} + 4k - \frac{3}{5}k \frac{\mu+1}{\mu-1} \log \mu. \quad (5)$$

4° Les mobilités peuvent être calculées à partir de (2) et (3) dès que μ est connu :

$$\mu_n = \mu \cdot \mu_p \quad (6)$$

$$\mu_p = \frac{8}{3\pi} |R_i| \sigma_i \cdot \frac{1}{\mu-1}. \quad (7)$$

5° Les concentrations électroniques et les degrés de liberté $f_{n,p}$ seront déterminés à partir de (1) et (4) :

$$n_i = \frac{\sigma_i}{e(\mu_n + \mu_p)} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} f_n &= \mu^{1/5} (4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}) \frac{1}{n_i} e^{-\frac{\Delta E_0 - aT}{2kT}} \\ f_p &= f_n \mu^{-2/5} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Ce formalisme livre les valeurs suivantes :

$$\Delta E_0 = 0,07 \text{ eV} \quad \mu = 3,8 \quad a \simeq 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ eV/degre}.$$

Les grandeurs dépendantes de la température sont résumées par le tableau II.

Tableau II
Paramètres de β -Ag₂Se

T ° K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R cm^3 $A \cdot \text{sec}$	μ_n cm^2 $V \text{ sec}$	μ_p cm^2 $V \cdot \text{sec}$	$n_i = p_i$ cm^{-3}	$f_n = \frac{m_0}{m_n^*}$	$f_p = \frac{m_0}{m_p^*}$
349	$1,29 \cdot 10^3$	1,34	1990	523	$3,2 \cdot 10^{18}$	3,0	1,76
359	$1,33 \cdot 10^3$	1,285	1970	518	$3,35 \cdot 10^{18}$	3,02	1,77
371	$1,38 \cdot 10^3$	1,21	1920	505	$3,56 \cdot 10^{18}$	3,13	1,86
387	$1,45 \cdot 10^3$	1,07	1790	472	$4,01 \cdot 10^{18}$	3,08	1,81
401	$1,52 \cdot 10^3$	1,01	1760	463	$4,28 \cdot 10^{18}$	3,10	1,83

Il ressort de ces valeurs que la condition de validité d) relative à l'indépendance de $f_{n,p}$ vis-à-vis de la température est remplie. La question de la dispersion thermique des électrons est plus difficile à trancher; en effet, le domaine de température couvert est trop faible pour que la

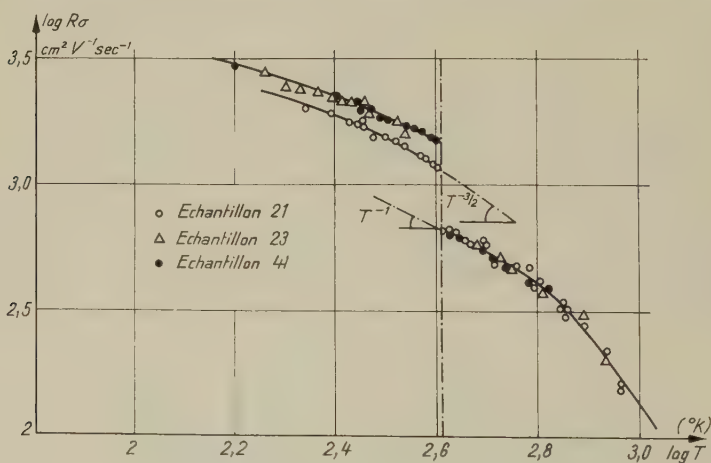


Fig. 23
Mobilités dans Ag₂Se

figure 23 puisse livrer avec exactitude la dépendance $\mu_n(T)$. Les mobilités devraient varier proportionnellement à $T^{-3/2}$, ce qui est le cas aux températures légèrement inférieures à 133°C.

Les résultats trouvés dans la littérature se prêtent mal à une comparaison. MIYATANI³²⁾ indique en effet pour la phase β à 130°C les valeurs suivantes:

$$\mu_n = 810 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}; \quad f_n = 9.$$

Il nous semble cependant que des valeurs mesurées si près du point de transformation sont sujettes à caution.

La mesure de la magnétorésistance $\Delta\rho/\rho_H$ permet de prouver de façon simple l'absence de conduction ionique perceptible dans Ag_2Se . Il suffit à cet effet de comparer les valeurs mesurées pour $\Delta\rho/\rho_H$ avec celles calculées pour un semi-conducteur électronique pur à partir de R et de σ . Les équations pour le coefficient de Hall et la conductivité électrique peuvent en effet, dans le cas d'une conduction mixte par électrons et par ions être mises sous la forme suivante:

$$i_{\text{tot}} = (\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}) \varepsilon \quad (10)$$

$$V_{\text{Hall}} = R_m i_{\text{tot}} \cdot H = R_{\text{el}} \cdot i_{\text{el}} \cdot H \quad (11)$$

où ε est le champ électrique, i_{ion} et i_{el} les densités respectives de courant dues aux électrons et aux ions. L'équation (11) montre que la valeur mesurée de l'effet Hall R_m est différente de la valeur vraie R_{el} , et ceci, bien que l'effet Hall soit uniquement dû aux électrons. ($R_{\text{el}} = R_m i_{\text{total}}/i_{\text{el}}$).

La valeur de la magnétorésistance pour un semi-conducteur de type n obéit à l'équation (12) où l'on admet que la magnétorésistance est due uniquement aux électrons. (μ_n = mobilité des électrons).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_H} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{el}}} = c_1 \mu_n^2 H^2. \quad (12)$$

On peut remplacer alors μ_n par le produit $R_{\text{el}} \cdot \sigma_{\text{el}}$ et remarquer que le produit des valeurs mesurées $R_m \sigma_m$ est invariant et reste juste quel que soit le rapport $\sigma_{\text{el}}/\sigma_{\text{tot}}$:

$$\mu_n = R_m \sigma_m \equiv R_{\text{el}} \cdot \sigma_{\text{el}}. \quad (13)$$

L'équation (12) devient alors:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{el}}} = c R_m^2 \sigma_m^2 H^2. \quad (14)$$

Le calcul nous livre donc la valeur de $\Delta\sigma/\sigma_{0\text{el}}$ tandis que la mesure directe conduit évidemment à la grandeur:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{tot}}} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}}. \quad (15)$$

Dans le cas de Ag_2Se , la figure 12 montre qu'il n'y a pas de déviation systématique entre ces deux grandeurs, ce qui prouve qu'en première approximation du moins,

$$\sigma_{\text{ion}} \cong 0. \quad (16)$$

32. Ag_2S , phase inférieure, semi-conductrice

Les remarques faites au § 12 invitent à la prudence. En effet, si les différents auteurs furent rapidement d'accord pour admettre la conduction électronique de Ag_2Se , il n'en est pas de même de Ag_2S . Il ressort en effet indubitablement des travaux récents de WAGNER, HEBB et MIYATANI que ce composé présente une conduction mixte; le rapport entre les conductivités ionique et électronique varie fortement avec la concentration. On se rappelle en effet que Ag_2S a une forte tendance à cristalliser suivant la formule $\text{Ag}_{2-\epsilon}\text{S}$. Les échantillons présentant un excès de soufre ont une conductivité fortement ionique σ_{ion} . Les échantillons saturés en argent présentent par contre une conductivité électronique presque pure (σ_{el}), le rapport $\sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{el}}$ étant de l'ordre de quelques %. Tous les stades intermédiaires sont également possibles.

Les deux modes de conduction furent séparés par des mesures de polarisation à l'aide de la cellule galvanique $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Pt}^{10}$). Nous mesurons par contre la conductivité totale $\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}$. Cependant, la figure 5, dans laquelle nous avons reporté les valeurs données par MIYATANI pour σ_{el} d'un spécimen saturé en Ag, prouve que la conduction dans le cas de nos échantillons est électronique. L'accord entre ces deux méthodes de mesure cependant très différentes est en effet excellent. L'échantillon 34 par exemple conduit uniquement par électrons; les autres spécimens présentent dans tous les cas une conduction ionique inférieure à 5% de la conduction totale. Ces résultats ne sont évidemment valables que dans la partie supérieure de la phase β , soit de 100°C à 180°C environ. L'énergie d'activation de la conduction électronique ΔE_{el} est en effet supérieure à celle admise généralement pour ΔE_{ion} soit 0,8 eV; aussi, à basse température, le % de conduction ionique augmente rapidement.

Nous limiterons nos calculs à l'échantillon 34 et montrerons que les différentes mesures pour σ , R , Θ et l'absorption optique, permettent de déterminer un système consistant de paramètres pour la phase semi-conductrice. Ce résultat justifie notre hypothèse de la conductivité électronique. En effet, l'absorption optique dans le domaine des longueurs d'ondes mesurées est un effet purement électronique, tandis que la conductivité σ , l'effet Hall R , aussi bien que les tensions thermo-électriques, sont influencées par la conduction ionique. Ce fait est évident pour R et σ , mais moins connu en ce qui concerne la tension thermo-électrique; on peut lire à ce sujet la publication de PATRICK et LAWSON³³).

Appliquant à $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ la méthode d'évaluation décrite au § 31. à propos de Ag_2Se , on obtient pour ΔE_0 , μ et a où μ est le rapport des mobilités, et a la variation de l'énergie d'activation par degré, les valeurs suivantes:

$$\Delta E_0 = 1,3 \text{ eV} \quad \mu = 3,4 \quad a = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV/degré.}$$

L'absorption optique donne pour ΔE (300° K) la valeur de 0,9 eV. Si l'on calcule ΔE_{opt} ($T = 0^\circ \text{K}$) à partir de la relation $\Delta E = \Delta E_0 - aT$ en prenant pour a la valeur tirée des tensions thermoélectriques on obtient la valeur

$$\Delta E_{0\text{opt}} = 1,34 \text{ eV}.$$

L'accord avec ΔE_0 est excellent, mais on ne doit pas y accorder une importance exagérée; en effet, du fait des transmissions indirectes dues à l'interaction phonons-électrons, ΔE_{opt} ne doit pas nécessairement coïncider avec $\Delta E_{\text{électrique}}$.

Le tableau III résume les valeurs des mobilités, concentrations et masses effectives.

Tableau III
Paramètres de $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$

T ° K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R $\frac{\text{cm}^3}{\text{A sec}}$	μ_n $\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}$	μ_p $\frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}}$	$n_i = p_i$ cm^{-3}	$f_n = \frac{m_0}{m_n^*}$	$f_p = \frac{m_0}{m_p^*}$
365	$4,8 \cdot 10^{-2}$	1100	63,5	18,7	$3,7 \cdot 10^{15}$	0,22	0,13
400	$1,45 \cdot 10^{-1}$	356	62,5	18,4	$1,1 \cdot 10^{16}$	0,35	0,21
431	$7,1 \cdot 10^{-1}$	66,2	57	17	$6 \cdot 10^{16}$	0,29	0,18

La figure 24 montre que en première approximation du moins, la dispersion des électrons obéit à une loi en $T^{-3/2}$ ce qui indique une dispersion par phonons accoustiques.

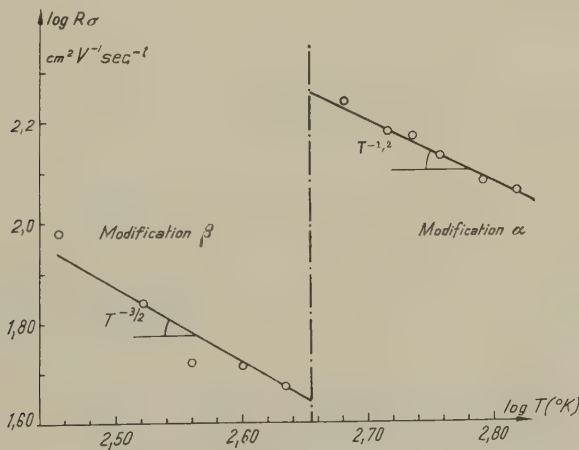


Fig. 24
Mobilités dans Ag_2S

33. Quelques remarques à propos du changement de phase

Après l'étude de la phase β , un travail complet se devrait de rechercher les causes même du polymorphisme. D'après les principes de la thermodynamique, la stabilité d'une modification est liée suivant les conditions limites aux minima de l'une des fonctions d'états F ou G . En général les variations de volume sont si faibles que l'on peut sans erreur notable travailler avec la fonction F , surtout si l'on est à la pression atmosphérique. La différence d'énergie par mole entre les deux modifications prend alors la forme suivante:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (17)$$

où S est l'entropie et U l'énergie interne. T_c , la température du point de transformation, est déterminée par l'équation

$$\Delta F(T_c) = 0 \quad (18)$$

La courbe représentative de $\Delta F(T)$ peut en principe (voir p. ex. G. FISCHER³⁴) être construite si l'on mesure la chaleur de transformation ou la chaleur spécifique. Il n'existe cependant pas à notre connaissance de mesures systématiques de ces grandeurs pour Ag_2S ou Cu_2Se .

Le polymorphisme est un phénomène très courant, ce qui prouve que souvent une structure déterminée ne correspond pas à un minimum absolu, mais seulement à un minimum relatif de la fonction d'état. L'énergie interne du cristal se compose en effet de différentes contributions et en particulier de

- E_I l'énergie des atomes libres
- E_{II} l'énergie de liaison
- E_{III} l'énergie de vibration
- E_F l'énergie de Fermi des électrons

E_F par exemple est minimum dans le cas d'un semi-conducteur puisque l'énergie subit une discontinuité à la limite d'une bande. La transformation semi-conducteur – métal est donc à ce point de vue défavorable. Les différents exemples de polymorphisme rencontrés dans la nature obéissent la plupart à la règle de BÜRGER³⁵) d'après laquelle la modification stable à basse température est celle qui correspond au nombre de coordination le plus grand; les exceptions connues sont le fer (α - β), le chrome et l'étain. Ag_2S et Ag_2Se par contre obéissent à cette loi; en effet, le nombre de coordinations est en moyenne de 8 dans la phase β et de 4 dans la phase α pour les atomes de Se qui déterminent la géométrie du réseau.

Les mesures de HOSHINO³⁶⁾ semblent indiquer que l'énergie de vibration peut dans le cas de Ag_2S et Ag_2Se jouer un rôle important. En effet, les mesures de noircissement de films de rayons X qu'il a effectuées pour le iodure d'argent prouvent que le déplacement moyen des atomes d'argent dans cette structure semblable à celle de Ag_2S , est considérable. A 200°C la valeur moyenne de ce déplacement dû aux vibrations thermiques est de $0,3 \text{ \AA}$.

La cellule élémentaire de la phase inférieure β étant plus grande, l'amplitude des vibrations l'est certainement aussi. On pourrait donc supposer que la contraction du réseau lors du changement de phase a pour but de diminuer cette énergie de vibration. Ceci n'est évidemment qu'une spéculation gratuite.

34. *Interprétation des mesures relatives à $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, Cu_2Se*

Toutes les mesures électriques, soient celles de l'effet Hall, de la conductivité électrique et des tensions thermoélectriques indiquent par leur allure un comportement métallique pour $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ et $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ ainsi que pour Cu_2Se dans tout le domaine de température mesuré. L'effet Hall est pratiquement constant, le coefficient de variation de la conductivité σ avec la température est négatif, et les tensions thermoélectriques sont proportionnelles à la température. En outre, les mobilités obéissent à une loi en T^{-1} approximativement, comme pour un métal.

Ces résultats, illustrés par les figures 5-11 sont cependant difficiles à évaluer tant que l'on a pas de renseignements plus précis quant au mode de conduction. Les formules pour l'effet Hall dépendent en effet essentiellement de la position relative des différentes bandes d'énergie. La formule habituelle.

$$|R| = \frac{1}{ne} \quad (19)$$

reste en effet valable dans le cas général d'une conduction à l'intérieur d'une seule bande, tant que les surfaces d'énergie constante sont de la forme générale

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_{xx}^*} + \frac{k_y^2}{m_{yy}^*} + \frac{k_z^2}{m_{zz}^*} \right). \quad (20)$$

La formule (19) n'est plus applicable par contre dès qu'il y a recouvrement de deux bandes. Dans ce cas, si n_1 est la concentration des électrons de masse m_1^* dans la bande supérieure et n_2 la concentration des trous de masse m_2^* , la formule (19) doit être remplacée par (21) où $f_i = \frac{m_0}{m_i^*}$:

$$R = -\frac{1}{e} \frac{n_1 f_1^2 - n_2 f_2^2}{(n_1 f_1 + n_2 f_2)^2}. \quad (21)$$

L'étude des zones de BRILLOUIN³⁷⁾ prouve que l'on devrait très pro-

bablement appliquer (21) dans le cas qui nous occupe. Ne connaissant pas les valeurs des masses effectives, on en est réduit à employer la formule élémentaire qui livre alors les valeurs résumées par le tableau IV, où les mobilités sont égales au produit $R\sigma$.

Tableau IV
Concentrations électroniques et mobilités

	T °K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R $\frac{\text{cm}^3}{\text{A} \cdot \text{sec}}$	μ_n, p $\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}$	n, p (cm^{-3})
Ag ₂ S	500	$1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	160 (μ_n)	$4 \cdot 10^{19}$ (électrons)
Ag ₂ Se	500	$1,68 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	530 (μ_n)	$2 \cdot 10^{19}$ (électrons)
Cu ₂ Se	334	$5 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	22 (μ_p)	$1,4 \cdot 10^{20}$ (trous)

Les valeurs trouvées pour la mobilité de Cu₂Se sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la littérature pour les métaux, soit 50 pour l'argent, 40 pour le sodium, — 5 pour le plomb par exemple. Ag₂S et Ag₂Se par contre possèdent des mobilités plus élevées, indiquant probablement une masse effective petite. C'est ce que trouvent d'ailleurs MIYATANI et WAGNER qui donnent les valeurs suivantes pour Ag₂S et Ag₂Se à 200°C:

$$\text{MIYATANI}^{(32)}: \alpha\text{-Ag}_2\text{Se}: m^* = 0,174; f \cong 6$$

$$\text{WAGNER}^{(14)}: \alpha\text{-Ag}_2\text{Se}: m^* = 0,22; f \cong 4,5$$

Ces valeurs sont évidemment loin de celle du bismuth, ($f = 120$, $\mu = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) qui est un cas extrême, mais indiquent que probablement, on a une conduction à l'intérieur de 2 bandes se recouvrant faiblement.

Les mesures relatives à Cu₂Se sont difficiles à interpréter. La conductivité diminue à mesure que l'on se rapproche de la stoechiométrie, mais le caractère de la conduction semble rester métallique. Cu₂Se ayant dans les 2 phases une structure à faces centrées devrait cependant être semi-conducteur, et nous pensons que la conduction pseudo-métallique provient du manque de stoechiométrie. Des mesures d'absorption optique jusqu'à 16 μ ne permirent cependant pas la mise en évidence d'une énergie d'activation. Cette dernière devrait d'après une tendance générale aux semi-conducteurs intermétalliques, être supérieure à celle de Ag₂Se. On ne peut invoquer ici l'effet dit des métaux lourds qui agirait en sens opposé.

Une autre possibilité est semblable à celle invoquée par HARBEKE et LAUTZ⁽³⁸⁾ à propos de l'influence du cuivre sur les propriétés de Ga₂Te₃. Dans le cas de cette dernière substance, une concentration en cuivre de 10^{-5} atomes % change complètement les propriétés électriques. Ces au-

teurs pensent que le cuivre, à cause de son rayon atomique plus élevé provoque une dilatation du réseau et cause indirectement une variation de l'énergie d'activation (cette variation devrait d'ailleurs se remarquer chaque fois que l'on a des impuretés en position interstitielle).

Une telle possibilité ne doit pas être exclue a priori; nous avons en effet montré au § 22, qu'il y a une dilatation certaine du réseau de Cu_2Se à mesure que l'on se rapproche de la stoechiométrie.

Conclusions

Les mesures de la conductivité électrique, de l'effet Hall et des tensions thermoélectriques ont permis de déterminer, dans les cas de Ag_2S et Ag_2Se , la valeur des paramètres relatifs à la conduction intrinsèque de la phase semi-conductrice. De plus, ces mesures effectuées sur des échantillons de grande pureté ont permis de montrer la différence entre les modes de conduction dans les 2 phases.

Le nombre des questions en suspens reste cependant très grand et concerne aussi bien la technologie que la mesure de différents effets. Nous citerons par exemple la préparation de monocristaux qui fut à peine abordée ici par la méthode de BRIDGMAN, mais qui aurait probablement plus de chances de réussir par la méthode de CZOCHRALSKI, sous pression de vapeur contrôlée. Une autre possibilité résiderait éventuellement dans l'emploi de la méthode de BRIDGMAN, le cristal étant de plus soumis à une tension mécanique; ceci permettrait peut-être de conserver le mono-cristal au travers du changement de phase.

Toute la question du dopage est également à étudier, puisque tous nos cristaux furent toujours du même type.

Les connaissances relatives à la thermodynamique du changement de phase et à la chaleur spécifique sont de même pratiquement nulles. Une méthode élégante consisterait à employer l'effet PELTIER (connu par l'intermédiaire des tensions thermoélectriques) pour déterminer la chaleur de transformation. Il suffirait en effet de fournir à l'échantillon de la chaleur par effet PELTIER à l'interface d'un cristal ayant une jonction α - β et d'observer à l'œil nu le déplacement de la jonction.

Un problème analogue réside dans l'étude du contact électrique entre phases, problème à peine abordé ici.

Nous ne pourrions terminer ce travail sans exprimer à notre maître, le Prof. G. BUSCH, l'expression de notre vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a manifesté au cours de ce travail et pour les discussions fréquentes et enrichissantes dont il nous a fait bénéficier. Nous tenons également à remercier spécialement la «Gesellschaft zur Förderung der Forschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik an der ETH» dont l'aide généreuse a permis le développement de ce travail.

Bibliographie

- 1) P. RAHLFS, *Z. Phys. Chem. B* **31**, 157 (1935).
 - 2) A. BOETTCHER, G. HAASE, H. TREUPEL, *Z. angew. Phys.* **7**, 478 (1955).
 - 3) C. TUBANDT, *Hdb. Phys.* **12/1**, 384 (1932) (W. Wien, F. Harms).
 - 4) F. KLAIBER, *Ann. Phys.* **5 F3**, 229 (1929).
 - 5) C. WAGNER, *Z. Phys. Chem. B* **23**, 469 (1933).
 - 6) C. TUBANDT, H. REINHOLD, *Zeit. Phys. Chem. B* **24**, 22 (1934).
 - 7) H. REINHOLD, H. SEIDEL, *Z. Phys. Chem. B* **38**, 245 (1937-1938).
 - 8) J. A. A. KETELAAR, *Z. Phys. Chem. B* **26**, 327 (1934).
 - 9) M. H. HEBB, *J. Chem. Phys.* **20**, 185 (1952).
 - 10) S. MIYATANI, *J. Phys. Soc. Jap.* **10**, 786 (1955).
 - 11) G. LORENTZ, C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* **26**, 1607 (1957).
 - 12) F. C. KRACEK, *Trans. Amer. Geophys. Union* **27**, 364 (1946).
 - 13) H. REINHOLD, H. MÖHRING, *Z. Phys. Chem. B* **38**, 221 (1937-1938).
 - 14) C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* **21/2**, 1819 (1953).
 - 15) W. HUME-ROTHERY and C. V. RAYNOR, *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London (1954).
 - 16) J. v. d. BOOMGAARD, *J. Electronics* **1**, 212 (1955-1956).
 - 17) W. BORCHERT, *Z. Mineral. Kristall. und Petrographie A* **106**, 5 (1945).
 - 18) K. A. MÜLLER, J. WIELAND, *Helv. Phys. Acta* **27**, 690 (1954).
 - 19) J. H. BRAUCHLI, *Travail de diplôme EPF* (1957) (non publié).
 - 20) H. J. LIPPMANN, F. KUERT, *Z. Naturf.* **13a**, 474 (1958).
 - 21) J. R. DRABLE, R. WOLFE, *J. Electronics* **3**, 259 (1957).
 - 22) N. F. MOTT, H. JONES, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford Univ. Press (1936).
 - 23) J. W. CHRISTIAN, J. P. JAN, W. B. PEARSON, and M. TEMPLETON, *Proc. Roy. Soc.* **245**, 213 (1958).
 - 24) B. EINSTEIN, *Travail de diplôme EPF* (1959), (non publié).
 - 25) T. S. MOSS, *Optical Prop. of Semi-Conductors*, Butterworths Sc. Publ. (1959).
 - 26) E. KAUER, A. RABENEAU, *Z. Naturf.* **12a**, 942 (1957).
 - 27) G. G. MAC FARLANE, V. ROBERTS, *Phys. Rev.* **97**, 1714 (1955).
 - 28) T. S. MOSS, *Proc. Phys. Soc.* **63**, 169 (1950).
 - 29) H. REINHOLD, H. MÖHRING, *Z. Phys. Chem. B* **28**, 178 (1935).
 - 30) J. DEREN, *Naturwiss.* **45**, 161 (1958).
 - 31) G. BUSCH, U. WINKLER, *Erg. exakt. Naturwiss.* **29**, 145 (1956).
 - 32) S. MIYATANI, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 317 (1958).
 - 33) L. PATRICK, W. LAWSON, *J. Chem. Phys.* **22/2**, 1492 (1954).
 - 34) G. FISCHER, *Am. J. Phys.* **25**, 100 (1957).
 - 35) J. M. BUERGER, *Amer. Mineral.* **33**, 101 (1948).
 - 36) S. HOSHINO, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 314 (1957).
 - 37) P. JUNOD, *Helv. Phys. Acta* **32**, 601 (1960).
 - 38) G. HARBEKE, G. LAUTZ, *Z. Naturf.* **13a**, 771 (1958).
-

Zones de Brillouin, liaisons chimiques et mode de conduction de Ag_2S et Ag_2Se

par **P. Junod**

Laboratoire de physique du corps solide, E.P.F., Zurich

(15 VIII 1959)

Introduction

Les propriétés électroniques de ces combinaisons furent décrites en détail dans un travail précédent¹). Dans la modification cristalline β (stable à basse température), Ag_2S et Ag_2Se sont des semi-conducteurs intrinsèques dont nous avons déterminé les paramètres.

Les mesures relatives à la phase α (stable à haute températures) furent interprétées alors, sur la base d'une conduction métallique. Il nous a semblé, dans ce travail, nécessaire de mieux fonder ce résultat, à l'aide de considérations indépendantes de la pureté et de l'histoire des échantillons.

Les critères de conduction généralement employés étant basés sur l'étude de la liaison chimique, il n'est pas étonnant d'y retrouver les 2 méthodes d'approche qui furent employées successivement lors de l'élaboration de la théorie des valences des molécules diatomiques. Dans la théorie de PAULING²) les atomes interagissants sont considérés comme un tout, ce qui permet, d'introduire un rayon atomique et de discuter la liaison en fonction des paramètres du réseau cristallin. Cette méthode permet évidemment une bonne compréhension des propriétés physiques et stéréochimiques du cristal. L'autre méthode d'approche, dite des orbitales moléculaires, (molecular orbital-theory) considère au contraire que lors de la réaction, seul le noyau et les couches d'électrons internes gardent leur identité, tandis que les électrons de valence interagissent. Cette méthode conduit, pour un cristal à la théorie de BLOCH et des bandes d'énergie; loin d'être en opposition, ces deux méthodes sont donc complémentaires, et suivant le problème, il y aura avantage à employer l'une ou l'autre.

Dans les semi-conducteurs, les électrons de valence sont couplés par paire, (les électrons non couplés du cation ne provoquent pas de conduction métallique s'ils sont liés entre eux) ce qui fait que l'on peut traiter

la question de la conduction dans le langage des liaisons saturées, (PAULING) ou dans le langage des bandes pleines (BLOCH et zones de BRILLOUIN). En général, c'est la première méthode qui est préférée, ainsi qu'il ressort des travaux de ZINTL³⁾, MOOSER⁴⁾ et GOODMAN⁵⁾. Nous traiterons ici la méthode des zones en détail et nous limiterons au § 4 à la description du cristal du point de vue stéréochimique.

Remarquons toutefois, que malgré des succès éclatants, ces deux méthodes ne justifient pas le nom de *critère de prévision*, car en fait, elles sont dans la plupart des cas applicables *a posteriori* seulement. Elles deviennent d'un maniement très difficile en effet, dès que le cristal est compliqué et spécialement dès que les électrons dans les niveaux atomiques d jouent un rôle.

1. Définition des zones de Brillouin

Bien que le concept de zone ait été introduit par BRILLOUIN⁶⁾ en 1930 déjà, il règne toujours dans ce domaine une confusion très grande dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous nous permettrons quelques remarques.

La division de l'espace \mathbf{k} , identique à l'espace du réseau réciproque du cristal, en zones, s'introduit automatiquement lors de la résolution de l'équation de SCHROEDINGER (1) par les fonctions de BLOCH (2)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (E - V) \psi = 0 \quad (1)$$

$$\psi_{\mathbf{k}, n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

où la fonction $u(\mathbf{r})$ qui dépend généralement de \mathbf{k} à la même période que le réseau cristallin (a_1, a_2, a_3). (Les expressions mathématiques employées dans la suite sont en fait valables pour un cristal cubique; la généralisation à un cristal quelconque est évidente et ne sera, pour plus de simplicité, pas faite ici). On remarque alors facilement que la solution (2) n'est pas définie de façon univoque pour toute valeur de \mathbf{k} . En effet, la translation (3) où les composantes de \mathbf{m} sont entières conduit à une solution équivalente:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \frac{2\pi}{a} \mathbf{m} . \quad (3)$$

Le vecteur \mathbf{k} ne peut donc varier de façon univoque que dans un domaine de longueur $2\pi/a$. En général on écrit cette condition sous la forme (4)

$$-\frac{\pi}{a} \leq |\mathbf{k}| \leq \frac{\pi}{a} . \quad (4)$$

Le vecteur \mathbf{k} ainsi défini est appelé vecteur \mathbf{k} réduit. On voit donc que grâce à la symétrie de translation du réseau, on peut se limiter lors de la

résolution de l'équation de SCHROEDINGER à une seule cellule élémentaire du réseau cristallin, et que de plus, on peut limiter la variation de \mathbf{k} à l'intérieur d'une cellule élémentaire du réseau réciproque (réseau des \mathbf{b}_j tels que $a_i b_j = \delta_{ij}$).

Définition: le domaine dans lequel le vecteur \mathbf{k} réduit peut varier est appelé première zone de BRILLOUIN. Cette zone de l'espace réciproque peut être choisie d'un grand nombre de façons. On a cependant avantage à choisir une zone symétrique autour d'un point $\mathbf{k} = 0$ et à travailler avec les plus petites valeurs possibles de $|\mathbf{k}|$. Ceci conduit à limiter la zone de Brillouin par des plans répondant à l'équation générale (5) où \mathbf{n} est un vecteur du réseau réciproque à composantes entières.

$$\mathbf{n}\mathbf{x} + \frac{1}{2} |\mathbf{n}|^2 = 0 \quad \left(\mathbf{x} = \frac{\mathbf{k}}{2\pi} \right) \quad (5)$$

Remarques: a) On peut dans certains cas être amené à introduire des zones de BRILLOUIN d'un ordre supérieur. Un raisonnement géométrique montrerait que toutes ces zones ont le même volume.

b) Les zones de BRILLOUIN étant complètement définies par les vecteurs \mathbf{b}_j , tous les cristaux ayant la même symétrie auront les mêmes zones, quel que soit la base de la cellule élémentaire.

c) Les limites de zones sont définies par l'équation (5). Or, on peut montrer que cette dernière est complètement identique à la condition de BRAGG pour la réflexion sélective d'une onde électromagnétique de vecteur \mathbf{x} sur les plans normaux à \mathbf{n} . On retrouve donc la propriété fondamentale du réseau réciproque qui fait correspondre à un vecteur de ce réseau, le plan réticulaire normal du réseau primitif.

Discontinuité de l'énergie à la limite d'une zone de BRILLOUIN

La grandeur de la discontinuité de l'énergie E des électrons à la limite d'une zone dépendra évidemment de l'approximation employée pour le potentiel V dans l'équation de SCHROEDINGER. En général, le calcul est fait pour des électrons quasi libres; SLATER⁷⁾ cependant a montré que l'essentiel des résultats de BRILLOUIN reste valable, si l'on résoud le problème de Mathieu par la théorie des perturbations.

Dans l'approximation des *électrons presque libres*, le potentiel périodique du réseau est supposé petit par rapport à l'énergie cinétique des électrons. Ce potentiel pourra donc être développé en série de FOURRIER et considéré comme une perturbation.

$$V = \sum_n V_n e^{2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r})} \quad (6)$$

On obtient alors les résultats suivants:

1° L'énergie des électrons est donnée par (7) tant que \mathbf{k} ne satisfait pas l'équation (5)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (7)$$

2° Si au contraire, l'extrémité du vecteur \mathbf{k} se trouve dans un des plans limites de zone (5) l'énergie cinétique subit une discontinuité égale au double du coefficient de FOURRIER du potentiel dans la direction déterminée:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm V_n \quad (8)$$

2. Définition des zones de Jones

Une zone de BRILLOUIN, appliquée à une structure particulière, n'aura de signification physique précise, que si elle satisfait en plus à quelques conditions supplémentaires formulées par JONES⁸⁾ et que nous résumerons brièvement:

1° Une zone n'est intéressante que si elle est très voisine de la surface de FERMI.

2° Une zone ne jouera un rôle physique important que si l'énergie subit en chacun de ces points une discontinuité.

Définition: Une zone de BRILLOUIN satisfaisant aux conditions 1° et 2° sera par la suite appelée zone de JONES.

Pratiquement, une zone de JONES devra donc être construite à l'aide des plans (5) pour lesquels le coefficient de FOURRIER est différent de zéro. Cette dernière condition peut être précisée. Calculons à cet effet V_n à partir du développement de FOURRIER (6)

$$V_n = \frac{1}{R} \int_R V e^{-2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r})} d^3R \quad (9)$$

où R est le volume de la cellule élémentaire du cristal, et V le potentiel en un point de cette cellule, égal à la somme des potentiels des différents atomes du cristal. Supposons une cellule avec base comprenant s atomes différents de potentiel V_j centrés aux coordonnées \mathbf{r}_j . Le coefficient V_n peut alors être mis sous la forme (10)

$$V_n = \frac{1}{R} \int_R e^{-2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r})} (V_1 + V_2 e^{2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r}_2)} + \dots + V_s e^{2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r}_s)}) d^3R \quad (10)$$

Si l'on suppose pour simplifier que tous les atomes du réseau sont égaux, $V_i = V_1$ on obtient la formule bien connue:

$$V_n = \sum_{j=1}^s e^{2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r}_j)} \frac{1}{R} \int V_1 e^{-2\pi i (\mathbf{n}\mathbf{r})} d^3R \quad (11)$$

que l'on écrit généralement :

$$V_n = A_n F_n \quad (12)$$

où F_n est la partie géométrique du facteur de structure. La condition $V_n \neq 0$ est donc équivalente dans ce cas à la condition (13) :

$$F_n \neq 0 \quad (13)$$

Un plan limite de zone de JONES devra donc satisfaire aux conditions (5) et (13)

La condition (13) permet une construction aisée des zones de JONES dans le cas des métaux et des cristaux covalents élémentaires. Les plans cristallins satisfaisant (13) donneront en effet des réflexions de BRAGG dans le cas d'un diagramme de rayons X, une ligne intense correspondant à un plan avec forte discontinuité de l'énergie V_n . On pourra donc se contenter dans ce cas, de choisir les plans intéressants dans un diagramme DEBYE-SCHERRER par exemple.

Le cas des cristaux à liaison partiellement ionique est plus compliqué. Si l'on suppose en effet un motif cristallin comprenant p atomes identiques entre eux d'une certaine espèce, le potentiel de chacun étant V_1 , et q atomes d'une autre espèce de potentiel V_2 , la formule (10) prend la forme suivante :

$$V_n = \frac{\sum_{t=1}^p e^{2\pi i (nrt)}}{R} \int_R V_1 e^{-2\pi i \mathbf{nr}} d^3 R + \frac{\sum_{j=1}^q e^{2\pi i \mathbf{nr}j}}{R} \int_R V_2 e^{-2\pi i \mathbf{nr}j} d^3 R \quad (14)$$

que l'on peut écrire :

$$V_n = \frac{F_1}{R} \int_R V_1 e^{-2\pi i (\mathbf{nr})} d^3 R + \frac{F_2}{R} \int_R V_2 e^{-2\pi i (\mathbf{nr})} d^3 R \quad (15)$$

Le cristal étant ionique, les contributions dues aux atomes de potentiel V_1 et V_2 , auront en général des signes opposés, contrairement à ce qui se passe en cristallographie où tous les facteurs de structure atomique ont évidemment le même signe, et où le facteur de structure du cristal a la forme (16)

$$F_n = \sum_{j=1}^s f_j e^{2\pi i \cdot (\mathbf{nr}j)} \quad (f_j > 0) \quad (16)$$

On devra donc être particulièrement prudent dans le choix des plans limites, car en principe, il est possible que la condition $F_n \neq 0$ conduise quand-même à un plan tel que $V_n = 0$. On aurait donc une ligne de diffraction à laquelle ne correspondrait pas de plan limite de zones de JONES. Cette éventualité est certainement très improbable; elle montre cependant que si la condition (13) ($F_n \neq 0$) est nécessaire, on ne peut rechercher

aucune corrélation entre l'intensité d'une ligne de diffraction et la grandeur de la discontinuité de l'énergie.

Le cas contraire d'un plan limite de zone auquel ne correspondrait pas de figure de diffraction est également possible, si l'on suppose un cristal dont les atomes seraient différents du point de vue du potentiel, mais auraient néanmoins des facteurs de structure atomique égaux (KCl).

Une autre question qui pourrait également jouer un rôle est soulevée par REITZ⁹⁾ qui remarque que la diffraction des photons (rayons X) ne suit en général pas les mêmes lois que celle des électrons de basse énergie. Tous ces faits prouvent que la relation entre figure de diffraction et zones de JONES est qualitative mais non quantitative.

Nombre de niveaux d'énergie à l'intérieur d'une zone de JONES

Le nombre des états d'énergie dans le volume de phase $d\Omega = d^3V d^3p$ étant $1/h^3$, on montre facilement, en tenant compte de la relation $p = \hbar k$, que la densité des états dans l'espace κ est égale à 1.

Une zone de JONES de Volume V_J pourra donc contenir par cm^3 de cristal un nombre d'électrons n donné par la formule $n = 2 V_J$. Si le volume atomique est V_A , une zone pourra contenir Z électrons de valence par atome:

$$Z = 2 V_A V_J \quad (17)$$

3. Zones de Jones de Ag_2S et Ag_2Se

3.1. Phase semi-conductrice

Les mesures électriques prouvant de façon certaine que cette phase est semi-conductrice, on peut se borner à rechercher une zone pleine. Les plans qui peuvent jouer un rôle dans la construction doivent obligatoirement être tirés des diagrammes de rayons X; la position exacte des atomes d'Ag dans la cellule élémentaire n'étant pas connue, on ne peut en effet, calculer les facteurs de structure. BOETTCHER dans son étude à l'aide de la diffraction électronique indique les indices suivants pour les plans réflecteurs:

$$(101) (020) (111) (120) (201) (121) (220) (002) (030).$$

La cellule élémentaire est quadratique à faces centrées, de volume a^2c et contient 4 atomes de sélénium et 8 atomes d'argent. Le volume atomique moyen V_A est donc $a^2c/12$; le nombre moyen d'électrons de valence par atome est de $8/3$. Une zone de JONES remplie exactement par ce nombre d'électrons devrait donc d'après la formule (17) avoir un volume donné par (18)

$$V_J = \frac{Z}{2 V_A} = \frac{16}{a^2 c} \quad (18)$$

On peut voir qu'un tel volume est justement défini par les familles de plans (220) et (002). La multiplicité de ces plans est en effet de :

4 pour (220), soit (220) $(\bar{2}\bar{2}0)$ $(\bar{2}20)$ $(2\bar{2}0)$

2 pour (002), soit (002) $(00\bar{2})$

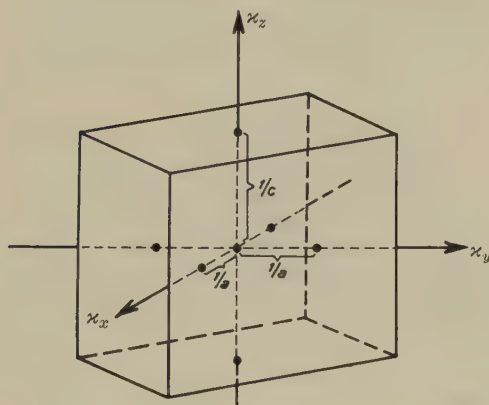


Fig. 1

Zones de Jones de $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ et $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. Plans limites (220) et (002)

Ces deux familles de plans déterminent une zone prismatique droite à base carrée de côté $2/\sqrt{2}a$ et de hauteur $2/c$. La figure 1 illustre cette zone et il est facile de contrôler que le volume est bien $16/a^2c$ ce qui est en accord avec les propriétés semi-conductrices de $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ et $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$.

3.2. Phase métallique

La cellule élémentaire de la phase α étant cubique centrée intérieurement, le nombre des plans susceptibles de jouer un rôle sera limité du fait de cette haute symétrie. BOETCHER indique les indices suivants :

(110) (020) (121) (220) (231)

Les lignes correspondant aux plans (020) et (121) sont de loin les plus intenses, mais nous avons montré au paragraphe précédent qu'il n'y a pas de corrélation nécessaire entre l'intensité due à un plan réflecteur et l'énergie d'activation dans la direction correspondante de l'espace \mathbf{k} . La seule condition nécessaire est l'existence d'un facteur de structure non nul, donc la présence d'une ligne de diffraction. Un autre point dont on doit tenir compte ici, est la répartition statistique des 4 atomes d'argent suivant les 42 places géométriquement possibles (voir figure 1 de 1)). L'annulation d'un facteur de structure F_n ne peut en effet dépendre que des indices de ce plan et doit être indépendant de la répartition des

atomes d'Ag. Dans le cas contraire, la définition d'une zone de JONES pour un tel cristal n'aurait pas de sens. Nous avons donc calculé les facteurs de structure pour les 3 familles de positions, soit 6 (*e*), 12 (*h*) et 24 (*g*) d'après les coordonnées indiquées par STROCK¹⁰). Le facteur de structure donné par la formule (16) peut être mis sous la forme:

$$F_n = \sum_{j=1}^s f_j \cos 2\pi(n_1x_j + n_2y_j + n_3z_j) + i \sum_{j=1}^s f_j \sin 2\pi(n_1x_j + n_2y_j + n_3z_j). \quad (19)$$

Tableau I

Facteurs de structure de Ag₂S et Ag₂Se

Phase α (cubique, centrée)

Répartition statistique des atomes d'Ag suivant les positions 6 (*e*)

$n_1 n_2 n_3$	$\frac{1}{f_1} \cdot F_{Se}$	$\frac{1}{f_2} \cdot F_{Ag}$	F_{total}
100	0	0	0
110	2	0	$2 f_1$
111	0	0	0
200	2	4	$2 f_1 + 4 f_2$
210	0	0	0
211	2	0	$2 f_1$
220	2	4	$2 f_1 + 4 f_2$
221	0	0	0
300	0	0	0
310	2	$-\frac{4}{3}$	$2 f_1 - \frac{4}{3} f_2$
311	0	0	0
222	2	4	$2 f_1 + 4 f_2$
320	0	0	0
321	2	$-\frac{4}{3}$	$2 f_1 - \frac{4}{3} f_2$

On montre facilement que la partie imaginaire est ici nulle (voir Int. Tables for crystallography) le cristal possédant un centre de symétrie. De plus la contribution des atomes de Se (centrés intérieurement) suit la loi suivante:

$$(F_{hkl})_{Se} = 2 f_{Se} \quad Si \quad n_1 + n_2 + n_3 \text{ est pair}$$

$$(F_{hkl})_{Se} = 0 \quad Si \quad n_1 + n_2 + n_3 \text{ est impair}$$

Les résultats sont résumés par les tableaux I, II et III, dans lesquels f_1 et f_2 désignent les facteurs de structure atomique respectifs du sélénium

et de l'argent. Les symboles F_{Se} et F_{Ag} désignent les contributions au facteur de structure de tous les atomes de Se et d'Ag. On voit que les plans pour lesquels les facteurs de structure s'annulent sont les mêmes dans les 3 cas. Les différentes positions sont donc équivalentes du point de vue diffraction.

Le choix des plans utiles parmi ceux pour lesquels $F_n \neq 0$ est en fait imposé par une des conditions placées à la base de la définition des zones

Tableau IIFacteurs de structure de Ag_2S et Ag_2Se Phase α (cubique, centrée)Répartition statistique des atomes d'Ag suivant les positions 12 (h)

$n_1 n_2 n_3$	$\frac{1}{f_1} \cdot F_{Se}$	$\frac{1}{f_2} \cdot F_{Ag}$	F_{total}
100	0	0	0
110	2	$-\frac{4}{3}$	$2f_1 - \frac{4}{3}f_2$
111	0	0	0
200	2	$\frac{4}{3}$	$2f_1 + \frac{4}{3}f_2$
210	0	0	0
211	2	$\frac{4}{3}$	$2f_1 + \frac{4}{3}f_2$
220	2	$-\frac{4}{3}$	$2f_1 - \frac{4}{3}f_2$
221	0	0	0
300	0	0	0
310	2	$-\frac{4}{3}$	$2f_1 - \frac{4}{3}f_2$
311	0	0	0
222	2	-4	$2f_1 - 4f_2$
320	0	0	0
321	2	$\frac{4}{3}$	$2f_1 + \frac{4}{3}f_2$

de JONES. Une telle zone doit être limitée par une surface voisine de celle de FERMI. La cellule élémentaire comprenant 2 atomes de Se et 4 atomes d'Ag, le volume atomique moyen V_A est $a^3/6$. Une zone pleine comprenant $8/3$ électrons par atome aurait donc un volume V_J déterminé par la formule (17)

$$V_J = \frac{Z}{2V_A} = \frac{8}{a^3} \quad (20)$$

Ce volume étant justement limité par les plans (200), $\alpha - \text{Ag}_2\text{S}$ serait un semi-conducteur; ce fait est en contradiction avec les mesures et prouve que la zone de JONES doit être construite à l'aide des plans (200) et (211). La multiplicité est de 8 pour le groupe (200) et de 24 pour le groupe (211). Ces différents plans limitent un polyèdre de forme compliquée, illustré par la figure 2. Ce polyèdre peut être décomposé en 3 zones de volume respectif V_I , V_{II} , V_{III} , ayant les caractéristiques suivantes:

a) le cube limité par les plans (200) de volume $V_I = 8/a^3$;

b) une zone plus petite, soit le cube de volume V_I dont chaque sommet est coupé par 3 des plans (211). Le volume de cette zone est $V_{II} = 7/a^3$.

Tableau III

Facteurs de structure de Ag_2S et Ag_2Se
Phase α (cubique, centrée)

Répartition statistique des atomes d'Ag suivant les positions 24 (g)

$n_1 n_2 n_3$	$\frac{1}{f_1} \cdot F_{Se}$	$\frac{1}{f_2} \cdot F_{Ag}$	F_{total}
100	0	0	0
110	2	$\frac{2-8\sqrt{2}}{3}$	$2f_1 + \left(\frac{2-8\sqrt{2}}{3}\right)f_2$
111	0	0	0
200	2	$\frac{4}{3}$	$2f_1 + \frac{4}{3}f_2$
210	0	0	0
211	2	$\frac{2}{3}$	$2f_1 + \frac{2}{3}f_2$
220	2	0	$2f_1$
221	0	0	0
300	0	0	0
310	2	$-\frac{2}{3}$	$2f_1 - \frac{2}{3}f_2$
311	0	0	0
222	2	0	$2f_1$
320	0	0	0
321	2	$-\frac{2}{3}$	$2f_1 - \frac{2}{3}f_2$

c) La zone suivante est limitée par les plans (200) et les prolongements des plans (211). On obtient donc son volume en ajoutant à V_I les 6 pyramides de sommet S_1 ce qui donne: $V_{III} = 10/a^3$.

Une comparaison de la valeur absolue des vecteurs \mathbf{k} dans les différents volumes montre que du point de vue énergétique, les niveaux situés dans

les pyramides de sommet (S_1) sont plus favorables que les niveaux correspondant au voisinage des sommets (S_2) du cube. On a donc conduction à l'intérieur de 2 zones partiellement pleines, ce qui explique les propriétés métalliques de la phase α . L'éventualité d'un recouvrement de 2 zones ne peut être discutée puisque la grandeur de la discontinuité de l'énergie au travers des plans limites n'est pas connue.

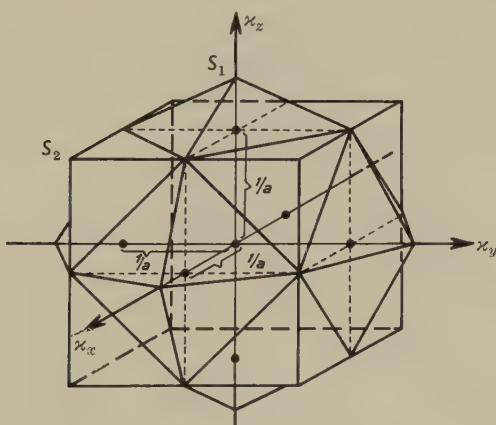


Fig. 2

Zones de Jones de $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ et $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ Plans limites (200) et (211)

4. Remarques relatives à la stéréochimie de la phase α

Une étude de la phase β apparaît impossible tant que l'on ne connaît pas la position exacte des atomes d'argent à l'intérieur du réseau cristallin.

L'examen des zones de JONES a permis de tirer des conclusions quant aux phénomènes de conduction qui intéressent l'ensemble des électrons libres du réseau. Cette méthode ne donne cependant aucun renseignement à propos des phénomènes se passant à l'échelle moléculaire, d'où cette brève description du cristal.

Les résultats qualitatifs indiqués ici sont valables pour Ag_2Se et correspondent aux valeurs suivantes des rayons atomiques établis par PAULING et cités par WELLS¹¹):

$R_{\text{covalent}}\text{Se}$	(environnement tétraédrique)	1,14 Å
$R_{\text{covalent}}\text{Ag}$	(environnement tétraédrique)	1,53 Å
$R_{\text{ionique}}\text{Se}^{=}$		1,91 Å
$R_{\text{ionique}}\text{Ag}^{+}$		1,26 Å

Les atomes de Se occupent dans la phase α de Ag_2Se une cellule élémentaire cubique centrée intérieurement de paramètre $a = 4,98 \text{ \AA}$. Les 4 atomes d'Ag étant répartis statistiquement suivant les 3 familles de positions 6 (e), 12 (h), 24 (g), nous étudierons successivement ces 3 cas.

a) *Atomes d'Ag dans les positions 6 (e)*

Les atomes situés sur les milieux des côtés peuvent avoir un rayon maximum de $1,35 \text{ \AA}$. Dans le cas d'occupation simultanée d'une telle position et du centre d'une face adjacente, le rayon ne peut plus être que de $1,245 \text{ \AA}$. Cette double occupation étant nécessaire à la stoechiométrie, on peut affirmer que les positions 6 (e) sont occupées par de l'argent sous forme d'ions Ag^+ qui remplit donc les trous octaédriques du réseau.

b) *Atomes d'Ag dans les positions 12 (h) (fig. 3)*

Ces atomes sont localisés dans les faces suivant les coordonnées $(1/2, 0, 1/4)$. Chaque atome métallique possède un environnement tétraédrique d'atomes de Se à la distance de $2,78 \text{ \AA}$, l'angle des liaisons étant de 127° . La situation serait simple si la présence d'un atome d'Ag dans chaque face suffisait à la stoechiométrie. Ce n'est évidemment pas le cas, 4 des faces doivent être occupées doublement par 2 atomes d'Ag séparés par la distance de $2,49 \text{ \AA}$. L'un des 2 atomes métalliques doit dans ces conditions, obligatoirement être ionisé. On a donc en fait une liaison tétraédrique mixte, partiellement covalente (par hybrides sp^3) et partiellement ionique, pivotant entre les différentes configurations possibles. Cette résonance entre configurations partiellement ioniques provoquera une conduction métallique¹²).

c) *Atomes d'Ag dans les positions 24 (g) (fig. 4)*

Les positions 24 (g) peuvent être obtenues par un léger déplacement des positions 6 (e); ce déplacement a pour résultat d'augmenter la distance entre atomes de Se et d'Ag et permet l'introduction d'atomes métalliques non ionisés.

L'environnement des atomes d'Ag devient alors trigonal, coplanaire, chaque atome métallique étant entouré par 3 atomes de Se situés à la même distance, soit $2,64 \text{ \AA}$. Cet environnement trigonal est difficilement explicable du point de vue électronique. Généralement, l'argent monovalent forme soit 2 liaisons collinéaires, soit 4 liaisons tétraédriques, tandis que l'argent bivalent forme 4 liaisons complanaires. La formation de 3 liaisons ne peut avoir lieu que par excitation de l'un des électrons 4d de l'argent dans les niveaux 5p. Un tel processus est en effet facile-

ment réalisable, l'énergie d'excitation nécessaire étant faible, ainsi que l'a montré ORGEL¹³). Le niveau p de l'argent ne sera évidemment que partiellement occupé, et cette présence d'orbitales vides conduit certainement à une conduction métallique.

Nous avons considéré ici chacun des 3 cas séparément ; il est cependant évident que dans le cristal réel, ces 3 possibilités sont présentes simultanément.

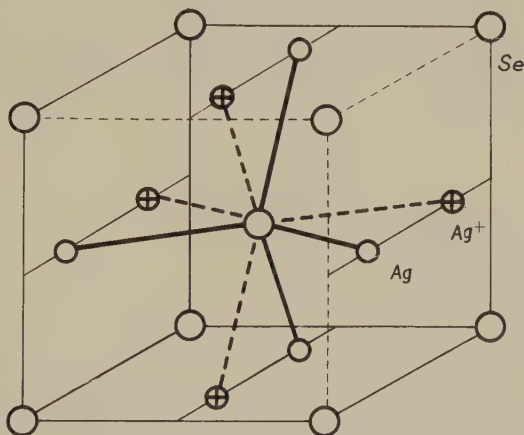


Fig. 3

Directions des liaisons chimiques dans la phase α de Ag_2Se
Atomes d'Ag dans les positions 12 (h)

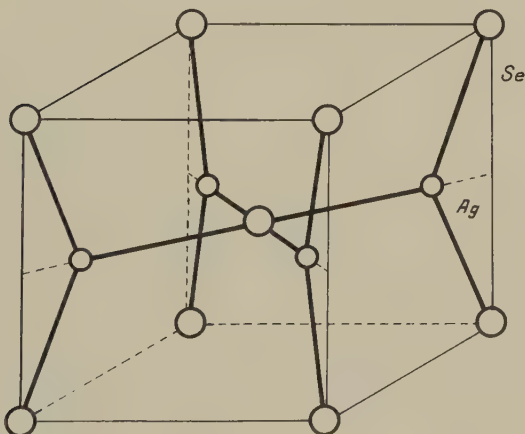


Fig. 4

Directions des liaisons chimiques dans la phase α de Ag_2Se
Atomes d'Ag dans les positions 24 (g)

ment, ce qui complique notablement la discussion. On peut remarquer que ces 3 familles de positions, équivalentes du point de vue des zones d'énergie sont foncièrement différentes en ce qui concerne la liaison chimique. Les conclusions concernant le mode de conduction sont cependant les mêmes, que l'on se base sur la théorie des zones, ou sur les liaisons chimiques.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur G. BUSCH pour l'aide efficace et bienveillante qu'il nous a accordé tout au long de ce travail. Notre gratitude va également à la «Gesellschaft zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH» pour son aide généreuse.

Bibliographie

- ¹⁾ P. JUNOD, *Helv. Phys. Acta* **32**, 567 (1960)
 - ²⁾ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond* Cornell Univ. Press (1948).
 - ³⁾ F. LAVES, *Naturwiss.* **29**, 244 (1941).
 - ⁴⁾ E. MOOSER, W. B. PEARSON, *J. Electronics* **7**, 629 (1955-6)
 - ⁵⁾ C. H. L. GOODMAN, *J. Phys. Chem. Sol.* **6**, 305 (1958).
 - ⁶⁾ L. BRILLOUIN, *C. R. Ac. Sci.* **191**, 198 (1930).
 - ⁷⁾ J. C. SLATER, *Phys. Rev.* **87**, 807 (1952).
 - ⁸⁾ N. F. MOTT, H. JONES, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford Univ. Press (1936).
 - ⁹⁾ J. R. REITZ, *Solid State Physics I*, Acad. Press, New York (1955).
 - ¹⁰⁾ L. W. STROCK, *Z. Phys. Chem. B* **25**, 441 (1934).
 - ¹¹⁾ A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1950).
 - ¹²⁾ L. PAULING, *Proc. Roy. Soc.* **196**, 343 (1949).
 - ¹³⁾ L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.* **843**, 4186 (1958).
-

Über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit von Verbindungen mit Übergangselementen

von **F. Hulliger**

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

(15. VIII. 1959)

Zusammenfassung. In Halbleitern sind die Valenzelektronen paarweise abgesättigt. Nichtgebundene Valenzelektronen des Kations haben keine metallische Leitfähigkeit zur Folge, falls sie intern abgesättigt sind wie in Sb^{III} -Verbindungen oder falls sie in quasidiskreten Niveaux auftreten wie in gewissen Verbindungen mit Übergangselementen. In beiden Fällen sind diese überzähligen Elektronen auf dem Kation lokalisiert und von den bindenden Elektronen energetisch getrennt. Sie brauchen deshalb bei der Auffüllung der Joneszone nicht berücksichtigt zu werden. Bei der Beurteilung von Verbindungen mit Übergangselementen besteht das Problem somit darin, feststellen zu können, ob die nichtbindenden d - oder f -Elektronen von den Bindungselektronen unabhängig seien. Dies geschieht am besten durch Diskussion der chemischen Bindung und Bestimmung der Magnetonen-zahl. Eine nur teilweise Besetzung energetisch gleichwertiger Elektronenzustände in miteinander direkt gebundenen Kationen hat metallischen Leitungscharakter zur Folge. Solche Bindungen sind nicht möglich in Gittern, in denen die Anionen eine kubische Kugelpackung bilden (Schwermetallnitride und -karbide sind wegen ihrer Grössenverhältnisse ausgenommen), wohl hingegen bei hexagonaler Packung, die durch diese Bindungen meist stark deformiert wird (Verbindungen vom Typ B 8 und B 31). Näher eingegangen wird auf die Verbindungen vom Pyrit- und Markasit-typ. Leitfähigkeitsmessungen bestätigen bei MnSe_2 , MnTe_2 , FeSe_2 , FeP_2 , FeAs_2 , FeSb_2 , FeAsS , CoAsS , CoSbS , CoAs_2 , NiAs_2 und NiS_2 den erwarteten Halbleitercharakter, ebenso bei den bisher unbekannten Verbindungen FePS , FeAsSe , CoPS , und CoAsSe . Halbleitung konnte auch bei CoAs_3 nachgewiesen werden. Die gesinter-ten Proben des ferromagnetischen CoS_2 jedoch erwiesen sich als metallisch. Dies dürfte aber eine Folge der Elektronenkonfiguration, nicht des Ferromagnetismus sein, da auch das nichtferromagnetische CoSe_2 metallisches Verhalten zeigte.

Die Frage Ferromagnetismus und Halbleitung wird im 2. Teil erörtert. Ferromagnetische Kopplung verursacht nicht in jedem Fall metallischen Charakter. Eine dreidimensionale ferromagnetische Orientierung scheint allerdings erst auf Grund eines noch unbekannten Kopplungsmechanismus möglich zu sein. Mes-sungen an CrO_2 , Cr_2O_3 -Gemischen schliessen Halbleitung beim ferromagnetischen CrO_2 nicht aus, lassen jedoch noch keine endgültige Entscheidung zu.

Einleitung

Die Verbindungen der chemischen Elemente lassen sich in zwei Klassen einteilen – in Metalle und Nichtmetalle. Die Frage, zu welcher Klasse eine unbekannte Verbindung gehören wird, ist alt. Schon ZINTL leitete aus seinen Untersuchungen an intermetallischen Verbindungen Gesetzmässigkeiten für das Auftreten salzartiger Verbindungen ab, wobei diese «salzartigen» Verbindungen nichts anderes als Halbleiter sind (vgl. [L 1]).

Unter den Elementen findet man die typischen Metalle auf der linken Seite des periodischen Systems. Die Koordinationszahl der Metallatome im Kristallgitter ist stets ein Vielfaches der Zahl der Valenzelektronen. Gerichtete Elektronenpaarbindungen zu allen Nachbaratomen sind deshalb unmöglich. Statt dessen sind die Elektronen gleichmässig über alle Richtungen «verschmiert».

Bei Nichtmetallen sind die Bindungselektronen lokalisiert. Im Idealfall sind bei $T = 0$ alle Elektronen gebunden, entweder heteropolar durch Ionenbindung oder homöopolar durch kovalente Bindung. Im ersten Fall werden die Spins der Anionenschale*) abgesättigt durch Übergang der Elektronen des Kations auf die p -Bahnen des Anions. Im zweiten Fall ist die Spinabsättigung nicht mit einem Elektronenübergang verknüpft, sondern das bindende Elektronenpaar verteilt sich hier gleichmässig auf beide Nachbarn. Allerdings findet man reine kovalente Bindung nur bei Elementen wie z. B. beim Diamant. Bei Verbindungen sind beide Bindungsarten überlagert. Welcher Anteil in der Bindung überwiegt, hängt von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Anion und Kation ab. Von unserem Standpunkt aus besteht aber kein prinzipieller Unterschied zwischen einer Ionenverbindung und einer kovalenten Verbindung, da bei beiden ja nur die räumliche Verteilung der Bindungselektronen verschieden ist. Durch Verschieben der Ladung lässt sich eine kovalente Verbindung stetig in eine Ionenverbindung überführen. Dies ist der Grund, weshalb sich alle Halbleiterverbindungen als chemische Verbindungen (in der Anschauung des Chemikers) auffassen lassen, deren Elementen man eine chemische Wertigkeit zuschreiben kann.

Wegen dieser Analogie zwischen Halbleitern und Ionenkristallen lassen sich gewisse Gesetzmässigkeiten der Ionenverbindungen übernehmen:

Bei einer stabilen chemischen Verbindung sind energetisch gleichwertige Elektronenbahnen (d. h. Bahnen derselben Schale) entweder alle leer oder alle besetzt. Die Kationen leeren ihre p -Schale (z. B. Sn im

*) Die Begriffe Anion und Kation brauchen wir im übertragenen Sinn auch für kovalente Verbindungen; der elektronektivere Partner, das Anion, besitzt als Element immer eine mindestens halbvolle Edelgasschale.

SnF_2) oder sowohl p - wie s -Schale (z. B. Sn im SnF_4). Die Anionen füllen die s -Schale (z. B. H im LiH) oder die s - und p -Schale (z. B. F im SnF_2 und SnF_4). Ein Elektronentransport ist erst nach Anhebung eines Elektrons aus der s - oder p -Schale in eine höhere Bahn möglich.

Ähnliche Überlegungen gelten nun auch für die kovalenten Kristalle. Nur werden hier die Bindungselektronen nicht direkt in die Anionenschale aufgenommen, sondern die Absättigung der ungepaarten Spins geschieht durch externe Kopplung mit ebenfalls halbbesetzten Elektronenbahnen benachbarter Kationen oder Anionen.

Die kovalenten Bindungen kann man deshalb auch vom Einzelatom her ableiten. Durch Linearkombinationen der wasserstoffähnlichen Elektroneneigenfunktionen der freien Atome lassen sich der Kristallsymmetrie angepasste Bindungsfunktionen konstruieren. Bestimmend ist hier die Nahordnung im Kristall. Die Elektronen werden als lokalisiert betrachtet. Diese Methode scheint deshalb auch geeignet zur Beschreibung flüssiger Halbleiter.

Eine völlig andere Ausgangslage benützt die Blochsche Elektronentheorie, wo die Elektronen nicht lokalisiert, sondern über den ganzen Kristall verschmiert angenommen werden. Diese Näherung von den freien Elektronen her scheint besonders geeignet zu sein zur Beschreibung der Metalle und Legierungen. Eine Entscheidung über den Leitungscharakter einer Verbindung lassen beide Methoden mehr oder weniger eindeutig zu.

Energiezonen (Joneszonen)

Um über das Verhalten der Elektronen Auskunft zu erhalten, sollte man streng genommen die quantenmechanische Bewegungsgleichung für das Gesamtsystem (Kristall aus N Rumpfen und n Elektronen) lösen. Da dieses Problem nicht streng lösbar ist, muss man sich auf Näherungsverfahren beschränken. Schliesst man alle störenden Wechselwirkungen in das periodische Potential $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + m\mathbf{a})$ ein, so gelangt man auf Einelektronengleichungen, deren Lösungen infolge der Gitterperiodizität des Potentials die Form von Blochwellen

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_k(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + m\mathbf{a})$$

haben müssen. Wegen der Periodizität von ψ_k kann man sich auf die Lösungen in der Einheitszelle des reziproken Gitters (Vektor \mathbf{b} des reziproken Gitters definiert durch $a_\alpha b_\beta = \delta_{\alpha\beta}$); $\alpha, \beta = x, y, z$), der Brillouinzone, beschränken. Deren Oberfläche wird beschrieben durch Vektoren $\boldsymbol{\kappa}$ ($\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}/2\pi$), welche der Beziehung $\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{b}_j + \frac{1}{2} b_j^2 = 0$ mit den kleinsten b_j^2 genügen. Die Näherungslösung für ψ_k ergibt, dass bei jedem $\boldsymbol{\kappa}$, welches die Lauegleichung $\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{b}_i + \frac{1}{2} b_i^2 = 0$ befriedigt, im Energiespektrum eine Lücke

der Grösse $2V_{b_i}$ auftritt. Die Elektronen werden also an Brillouinzonenebenen, für welche das Gitterpotential einen nichtverschwindenden Fourierkoeffizienten V_{b_i} aufweist, reflektiert. Die Einführung einer Gitterbasis hat die Multiplikation der Fourierkoeffizienten mit dem entsprechenden Strukturfaktor zur Folge. Ebenen im reziproken Gitter, für welche der Strukturfaktor null ist, markieren also keine Energieunstetigkeit. Für den Leitungscharakter massgebend sind jedoch Zonen, bei welchen in jedem Punkt ihrer Oberfläche ein Energiesprung auftritt (Joneszone). Da die Zustandsdichte im Phasenraum $1/h^3$, die Zahl der Zustände also $Z = 2 \int d^3x d^3k$ beträgt, enthält eine Zone pro Atom $Z = 2 V_{\text{Zone}} \cdot V_{\text{Atom}}$ Elektronenzustände. Bei Metallen sind nicht alle Quantenzustände der Joneszone besetzt, weshalb dem Elektronensystem stetig Energie zugeführt werden kann. Bei Isolatoren und Halbleitern hingegen ist eine Energiezone gerade aufgefüllt, sodass eine Impulsübertragung erst nach Überwindung eines Energiesprungs ΔE möglich ist.

Jede Näherungsmethode zur Lösung der Schrödingergleichung führt auf diese Energiezonen, ob man die Wellenfunktion ψ nun aus Atom- oder Molekülfunktionen zusammensetzt. Aus der Art der chemischen Bindung kann man jedoch ebenfalls auf den Leitungscharakter schliessen, so dass sich in vielen Fällen die Berechnung der Joneszone erübrigt.

Chemische Bindung

Eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen kommt zustande durch eine Austausch-Wechselwirkung von Elektronen, deren Wellenfunktionen interferieren. Massgebend für anorganische Halbleiter ist die σ -Bindung, die auf einer antiparallelen Spinkopplung beruht. Das magnetische Moment des bindenden Elektronenpaares ist null, weshalb man von einer Spinabsättigung spricht. Wie die Elektronenfunktionen im Atom, so sind auch die Bindungen im Halbleiter gerichtet.

Halbleiter-Verbindungen kristallisieren deshalb in Strukturen hoher Symmetrie und niedriger Koordinationszahl ($KZ \leq 8$). Die Koordinationszahl wird durch die Zahl der bindenden Elektronen bestimmt.

Durch lineare Kombination der Elektroneneigenfunktionen des Atoms lassen sich der Gittersymmetrie angepasste Hybridfunktionen konstruieren [H 9]. So entsteht durch Kombination der kugelsymmetrischen s -Bahn mit den drei zueinander senkrecht stehenden, hantelförmigen p -Bahnen eine Bindungsfunktion, die nach den Ecken eines Tetraeders weist. Dieselbe Symmetrie besitzt auch die d^3s -Hybridfunktion. Ausser Tetraederbindungen treten bei Halbleitern häufig Oktaederbindungen auf, welche durch d^2sp^3 -Hybriden erzeugt werden. Allerdings ist okta-

edrische Umgebung nicht spezifisch für kovalente Bindung, kristallisieren doch typische Ionenverbindungen im NaCl-Typ. Ionenbindung und kovalente Bindung unterscheiden sich jedoch in den interatomaren Abständen. Obwohl bei kovalenter Bindung die Elektronendichte ausgeprägte Maxima in den Bindungsrichtungen aufweist, das Atom deshalb nicht als geladene Kugel beschrieben werden kann, lassen sich nach PAULING [P 2] die Abstände der Atome auch in kovalenten Kristallen als Summen von Radien darstellen, die allerdings stärker von der Koordinationszahl bzw. von der Bindungszahl n^*) abhängig sind:

$$R_n = R_1 - 0,3 \log n.$$

Diese Radien wurden aus Kristallen mit überwiegend kovalenter Bindung abgeleitet und stimmen erstaunlich gut für viele Verbindungen. Da bei den meisten Verbindungen jedoch stets ein gewisser Anteil von Ionenbindung vorhanden ist, sind Abweichungen verständlich.

Aus der Besetzung der räumlich möglichen Hybridfunktionen kann man bereits auf den Charakter der Verbindung schliessen, ohne die Energiezone berechnen zu müssen. Zur Beurteilung des Leitungstyps auf Grund der chemischen Bindung (vgl. [M 6]) kann man folgendermassen vorgehen: Aus der Nachbarschaft von Anion und Kation lassen sich die möglichen Bindungsfunktionen bestimmen. Kommen mehrere in Frage, so erfolgt die Auswahl des richtigen Bindungszustandes durch Kontrolle der interatomaren Abstände. Erhält man so einen Bindungszustand, der sich durch Verschieben der Bindungselektronen stetig in eine Ionenverbindung mit aufgefüllten Edelgasschalen überführen lässt, dann ist die Verbindung nichtmetallisch.

Unbesetzte Quantenzustände einer teilweise besetzten Schale nennt PAULING «metallic orbitals». Überlappen solcher Bahnen bedingt metallischen Charakter, da längs diesen Elektronen ohne Energiezufuhr verschoben werden können. Dies tritt auf bei M - M -Bindungen (M = Kation), wenn M im periodischen System links der Zintl-Grenze liegt, da nur bei solchen Metallatomen die Zahl der Elektronen kleiner ist als die Zahl der möglichen Bindungsbahnen. Die Existenz direkter, durch den ganzen Kristall laufender M - M -Bindungen ist mit der Bedingung der abgesättigten Edelgasschalen nicht verträglich.

Bindungszustände, bei denen keine M - M -Bindungen vorkommen, treten vorzugsweise in Strukturen auf, deren Grundgitter durch Anionen in den Punktlagen einer sogenannten Kugelpackung gebildet wird. Solche Strukturen sind in der Natur auch überaus häufig.

*) $n = 1$ für Einfachbindungen; $n = 1/2$ für Halbbindungen, einem räumlichen Resonanzzustand von zwei gleichwertigen Bindungszuständen; $n = 1/3$ für Drittelbindungen, usw.

Nichtleiter mit kubischem oder hexagonalem Anionengrundgitter

Eine dichteste Kugelpackung entsteht durch Aufeinanderlegen von Kugelschichten. Die Atomlagen wiederholen sich bei der hexagonalen Kugelpackung (hKP) nach der zweiten Schicht, bei der höher symmetrischen kubischen Packung (kKP) hingegen erst nach der dritten Schicht (Schicht senkrecht $[111]$). Jede KP von n Atomen begrenzt n Oktaeder- und $2n$ Tetraederlücken. Die Tetraederlücken bilden bei beiden Anordnungen wieder zwei Grundgitter, τ_1 und τ_2 , die Oktaederlücken nur bei der kKP (Ω), nicht hingegen bei der hKP (O).

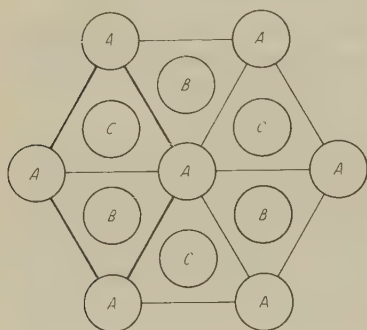


Fig. 1

kub.	hexag.	Schichtung von Grundgitter Γ und Lücken τ_1, τ_2 und Ω bzw. O in hexagonaler Beschreibung.
Γ A(0)	Γ A(0)	
τ_1 B(1/12)	τ_1 B(1/8)	$A(x) = (00\ x)$ $B(y) = (1/3\ 2/3\ y)$ $C(z) = (2/3\ 1/3\ z)$
Ω C(1/6)	O C(1/4)	
τ_2 A(1/4)	τ_2 A(3/8)	
Γ B(1/3)	Γ B(1/2)	
τ_1 C(5/12)	τ_1 A(5/8)	
Ω A(1/2)	O C(3/4)	
τ_2 B(7/12)	τ_2 B(7/8)	
Γ C(2/3)	Γ A(1)	
τ_1 A(3/4)		
Ω B(5/6)		
τ_2 C(11/12)		
Γ A(1)		

a) Kubische Kugelpackung (kKP)

Die kKP bildet ein flächenzentriertes Gitter mit der Basis (000) , $(1/2\ 0\ 1/2)$, $(0\ 1/2\ 1/2)$, $(1/2\ 1/2\ 0)$. Der Strukturfaktor hat die Form

$$S_{\text{kKP}} = 1 + \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (l + h).$$

Durch Hinzufügen von Atomen in ein primitives Gitter entstehen im reziproken Gitter keine neuen Ebenen; wohl aber können vorher für die Brillouinzone massgebende Ebenen verschwinden. In einem Gitter mit Basis können zusätzliche Atome das Auslöchen von Ebenen rückgängig machen. Wie sich zeigen wird, treten solche Ebenen jedoch nicht als Begrenzung von massgebenden Joneszonen auf. Die Tetraederlücken τ_1 und τ_2 bilden je ein Grundgitter mit Ursprung in $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ und $(3/4\ 3/4\ 3/4)$, die Oktaederlücken Ω ein solches mit Ursprung in $(1/2\ 1/2\ 1/2)$. Für die vollständig aufgefüllte kKP ist also $S = [A_{\Gamma} + K_{\tau_1} \cdot \cos \pi/2 (h + k + l) + K_{\tau_2} \cdot \cos 3\pi/2 (h + k + l) + K_{\Omega} \cos \pi (h + k + l)] \cdot S_{\text{kKP}}$. S_{kKP} ist verschieden von null, wenn alle Indices gerade oder alle ungerade sind.

Die von den Ebenen $\{111\}$ und $\{200\}$ begrenzte Zone hat das Volumen $V_{\text{Zone}} = 4/a^3$. Das Volumen pro Anion beträgt $V_{\text{Anion}} = a^3/4$. Dieses

Phasenvolumen enthält also genau 2 Elektronenzustände pro Atom des kubischen Grundgitters oder 2 Elektronen pro Anion.

Diese Zone ist gerade gefüllt bei der Halbleitergruppe mit gefüllter s- oder Heliumschale, welche der Zintlischen Regel widerspricht. Verbindungen dieser Art (ausser Hydriden) scheinen nur bei schweren Übergangselementen aufzutreten (bis jetzt bekannt mit Au und Pt). Voraussetzung für die Bildung solcher Halbleiter ist

a) ein genügend grosser Energieunterschied zwischen s- und p-Elektronen. Dieser energetische Abstand tritt mit zunehmender Ordnungszahl immer ausgeprägter in Erscheinung, z. B. in der Reihe Ge-Sn-Pb oder As-Sb-Bi;

b) grosse Unterschiede in der Elektronegativität der Partner

$$(\Delta \chi \geq 1,0).$$

Als Anionen kommen deshalb Elemente mit grosser Elektronegativität in Frage, nämlich

H	2,15		
Ag	1,8	Pd	2,0
		Rh	2,1
Au	2,3	Pt	2,1
		Ir	2,1

χ -Werte nach [G 5],

als Kationen Elemente mit kleiner Elektronegativität wie

Li	0,95	Na	0,9	K	0,9	Rb	0,8	Cs	0,75
Ca	1,0	Sr	1,0	Ba	0,9				
La	1,1	Ce	1,1	Pr	1,1				

Die normalen Vertreter dieser Gruppe sind die Hydride (die Heliumschale ist beim H nicht nur Unterschale):

LiH (1,2), NaH (1,25), ... CaH₂ (1,15), SrH₂ (1,15), ...

Die in Klammer angegebenen Werte sind die Elektronegativitätsdifferenzen.

Mögliche Verbindungen mit gefüllter s-Unterschale sind:

a) evtl. NaCl-Typ: CsAg (1,05), LiAu (1,35), NaAu* (1,4), KAu* (1,4), RbAu* (1,5), CsAu* (1,55), BaPd (1,1), CaPt (1,1), SrPt (1,1), BaPt* (1,2) ...

b) evtl. CaF₂-Typ: CaAu₂ (1,3), SrAu₂ (1,3), BaAu₂ (1,4),

c) evtl. Mg₂Sn-Typ: Cs₂Pd (1,05), Li₂Pt (1,15), Na₂Pt* (1,2), K₂Pt (1,2), Rb₂Pt (1,3), Cs₂Pt (1,35),

d) M₂X₃-Typ: Ba₃Rh₂ (1,2), Ca₃Ir₂ (1,1), Sr₃Ir₂ (1,1), Ba₃Ir₂ (1,2),

e) MX₃-Typ: YAu₃ (1,1), LaAu₃ (1,2), CeAu₃ (1,2) ... ,

f) M₃X-Typ: Li₃Ir (1,15), Na₃Ir (1,2), K₃Ir (1,2), Rb₃Ir (1,3), Cs₃Ir (1,35).

Der Halbleitercharakter der mit einem * versehenen Verbindungen wurde von russischen Physikern [S 7] entdeckt. Die meisten der übrigen

aufgeführten Verbindungen sind bis jetzt noch hypothetisch. Die Wahrscheinlichkeit, dass sie existieren und Halbleiter sind, ist um so grösser je grösser die Elektronegativitätsdifferenz Δx zwischen den Partnern wird (z. B. BaAu_2 1,4 und Cs_2Pt 1,35).

Kehren wir zurück zur kKP und ihren Zonen im reziproken Gitter. Das nächstgrössere Volumen wird durch die Ebenen $\{200\}$ begrenzt und ist doppelt so gross, hat also für 4 Elektronen pro Anion Platz. Die uns interessierende Zone, welche 8 Zustände pro Anion aufweist, ist gegeben durch die Ebenen $\{220\}$. Sie ist gefüllt bei allen den Valenzregeln gehorchenden Verbindungen, deren Anionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden.

Eine Besetzung der Tetraederlücken τ_1 mit derselben Atomart, wie das bei der Diamantreihe der Fall ist, löscht zusätzlich die Ebenen $\{200\}$ und $\{222\}$ aus, hat aber keinen Einfluss auf die Joneszone.

Bei Verbindungen löschen hingegen keine zusätzlichen Ebenen aus, da der Streufaktor für Kation und Anion im allgemeinen verschieden ist. Beispiele:

a) alle Oktaederlücken besetzt (NaCl-Typ)

$$S = [A + K \cdot e^{\pi i (h+k+l)}] \cdot S_{\text{kKP}}$$

$$S_{111} = 4(A - K) \quad S_{220} = 4(A + K) \quad S_{222} = 4(A + K)$$

$$S_{200} = 4(A + K) \quad S_{311} = 4(A - K) \quad S_{400} = 4(A + K)$$

b) alle Tetraederlücken besetzt (Mg_2Sn -Typ)

$$S = [A + K \cdot e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + K \cdot e^{\frac{3\pi i}{2}(h+k+l)}] \cdot S_{\text{kKP}}$$

$$S_{111} = 4A \quad S_{220} = 4(A + 2K) \quad S_{222} = 4(A - 2K)$$

$$S_{200} = 4(A - 2K) \quad S_{311} = 4A \quad S_{400} = 4(A + 2K)$$

In beiden Fällen wird das Reflexionsvermögen der die Joneszone bestimmenden Ebenen $\{220\}$ noch verstärkt.

Dass der Leitungscharakter durch die Struktur allein noch nicht unbedingt festgelegt ist, zeigen folgende metallische Vertreter des CaF_2 - oder Mg_2Sn -Typs:

PtAl_2 , AuAl_2 , Ga_2Pt , Ga_2Au , In_2Pt , In_2Au , Sn_2Ir , Sn_2Pt , In_2Ni .

Obwohl die Zahl der Valenzelektronen nicht ausreicht zur Auffüllung der Joneszone, kristallisieren diese Verbindungen doch in einer Struktur, in der sonst bevorzugt Nichtleiter auftreten. Als nichtmetallische Strukturen können mit Sicherheit wohl nur Zinkblende-, Wurtzit- und ähnliche Typen mit niedriger Koordinationszahl bezeichnet werden.

Je niedriger die Symmetrie der eingelagerten Kationen ist, um so weniger Ebenen löschen aus. Solche niedersymmetrische Einlagerungen (z. B. nur teilweise Auffüllung von τ_1) bedingen eigentlich eine Vergrösserung der Elementarzelle, ändern aber an V_{Anion} und der Joneszone nichts, weshalb wir die ursprüngliche Anionenelementarzelle beibehalten können. Ein solcher Fall ist Mg_3P_2 , wo nur $3/4$ der Plätze von τ_1 und τ_2 besetzt

sind. In Tabelle 1 sind einige Strukturen mit verschiedener Besetzung der Lücken sowohl für die kubische wie auch für die hexagonale KP aufgeführt.

b) Hexagonale Kugelpackung (hKP)

Die Analogie zwischen kKP und hKP wird dadurch gestört, dass die Oktaederlücken bei der hKP kein Grundgitter mehr bilden, sondern Ketten in der c -Richtung. Die Kationen in den Oktaederlücken sind voneinander nicht mehr so gut abgeschirmt wie in der kKP, so dass M - M -Bindungen nicht ausgeschlossen sind.

Es ist auffallend, dass bei der NiAs-Struktur, wo diese Oktaederlücken alle besetzt sind, nur Übergangselemente als Kationen vorkommen. Die Wechselwirkung zwischen den Kationen verzerrt das Gitter meist stark, so

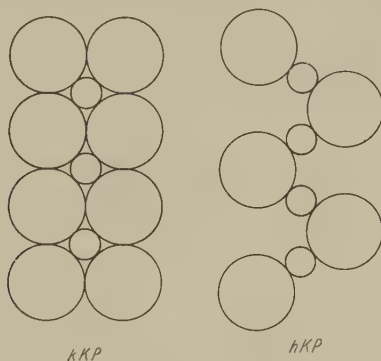


Fig. 2

Vergleich von idealer kubischer und hexagonaler Kugelpackung
Grosse Kreise = Anionen Kleine Kreise = Kationen

dass das Achsenverhältnis c/a beträchtlich vom Idealwert $\sqrt{8/3} = 1,633$ abweichen kann (FeSb: $c/a = 1,25$).

Zwei Tetraederlücken haben in der hKP eine Fläche gemeinsam, bilden also eine Doppelpyramide, die bei abnehmendem c/a immer mehr zusammengestaucht wird, bis alle 5 Ecken vom Zentrum ungefähr gleich weit entfernt sind. Deshalb ist die Grenzzusammensetzung für die gestauchte hexagonale Packung (mit Übergangselementen als Kationen) M_2X und nicht M_3X wie bei der kKP (Beispiel: β -Ni₂In oder Mn₂Sn) [L 2]. Natürlich reden wir nur solange von einer hKP, als die Verzerrungen klein sind. Bei Verbindungen ohne Übergangselemente treten praktisch keine Verzerrungen auf. Der Strukturfaktor des Grundgitters

$$S_{hKP} = 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)}$$

verschwindet für Ebenen, bei welchen $h + 2k - 3n$ und $l - 2n + 1$ ist. Die Ebenen $\{100\}$ und $\{002\}$ umschliessen das Volumen $V_{\text{Zone}} = 4/\sqrt{3}$

$1/a^2 c$. Das Anionenvolumen beträgt $V_{\text{Anion}} = \sqrt[3]{3/4} a^2 c$. Somit lassen sich in dieser Zone 2 Elektronen pro Anion unterbringen. Eine dreimal grössere Zone wird durch die Ebenen $\{110\} \{002\}$ herausgeschnitten. Platz für alle 8 Valenzelektronen bietet die Zone $\{200\} \{002\}$, die wir deshalb als massgebend betrachten. Das Auffüllen von Lücken sollte auf die Joneszone keinen Einfluss haben, lautet doch der Strukturfaktor dann

$$S = \left[A_I + K_{r_1} \cdot e^{\frac{3}{4} \pi i l} + K_{r_2} \cdot e^{\frac{5}{4} \pi i l} \right] \cdot S_{\text{hKP}} + K_0 \cdot e^{2 \pi i \left(\frac{2h+k}{3} + \frac{3}{4} l \right)} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

Beim Wurtzittyp reflektieren die Ebenen der hKP, nur mit anderer Intensität. Dasselbe gilt für den NiAs-Typ, bei dem alle Ebenen mit $l = 2n$ stärker reflektieren. Beim CdJ_2 -Typ bilden die Kationen ein einfach hexagonales Gitter mit gleicher Achse wie das Anionengitter, also löscht überhaupt keine Ebene mehr aus. Die Oktaederplätze bedingen

Tabelle 1
Strukturen mit Anionen-Kugelpackungen

besetzte Oktaeder- lücken	<i>hKP</i>	<i>hKP</i>	
alle	NaCl	CrS	
2/3		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeTiO ₃ , Cr ₂ S ₃	
1/2	CdCl ₂	CdJ ₂	
1/3	CrCl ₃	BiJ ₃ , AlF ₃ , AlCl ₃	
besetzte Tetraeder- lücken	<i>hKP</i>	<i>hKP</i>	
alle	Mg ₂ Sn, Li ₅ GeAs ₃		
3/4	Mg ₃ P ₂	$\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$	
1/2	InSb, CuFeS ₂	ZnS, Cu ₃ AsS ₄	
	KFeS ₂ , Zn ₂ FeS ₃	CuFe ₂ S ₃	
3/8	CdAl ₂ S ₄ , Be ₂ SiO ₄	ZnAl ₂ S ₄	
1/3	$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$	
1/4	GeS ₂ HgJ ₂		
1/8	SnJ ₄		
besetzte			
Tetr.lücken	Okt.lücken	<i>hKP</i>	<i>hKP</i>
alle	alle	Li ₃ Bi	Na ₃ As
1/8	1/2	MgAl ₂ O ₄	Mg ₂ SiO ₄
1/10	2/5	Al ₂ SiO ₅	

also keine zusätzlich reflektierenden Ebenen beim NiAs, wohl aber beim CdJ_2 . Da jedoch die Elektronenzahl pro Anion gleich ist, bleibt auch die Joneszone erhalten.

Bei weniger symmetrischen Gittern, wo also weniger Ebenen auslöschen, ist die Berechnung der Joneszone u. U. mühsam. Wenn man nur die Frage entscheiden will, ob eine Verbindung metallisch oder nicht-metallisch sei, so genügt die Kenntnis des Leitungstyps einer isomorphen Verbindung mit gleicher Valenzelektronenzahl (bei nichtkubischen Kristallen spielen jedoch auch die Achsenverhältnisse eine Rolle).

Verbindungen mit Übergangselementen

Übergangselemente sind durch unvollständig gefüllte innere Schalen gekennzeichnet. Die d -Elektronen*) sind nicht viel stärker gebunden als die äussersten s -Elektronen. Diejenigen d -Elektronen, deren Spin nicht intern abgesättigt ist (wie bei den 6 d -Elektronen des Nickels), können sich deshalb an der Bindung beteiligen. Interessant, aber für die Voraussage von Halbleitern erschwerend ist die daraus folgende Tatsache, dass die Elemente in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können.

Von Verbindungen, welche Übergangselemente enthalten, waren früher zur Hauptsache nur Oxyde und einige Sulfide (FeS_2 , MoS_2 ...) als Halbleiter bekannt. Dass man in dieser grossen Verbindungsgruppe bisher nicht systematisch nach Halbleitern suchte, mag verschiedene Gründe haben. Experimentell sind die wenigsten dieser Verbindungen leicht zugänglich. Nur wenige schmelzen kongruent; die meisten bilden sich peritektisch. Eine Reinigung der Proben durch Zonenschmelzen ist also unmöglich. Die als Mineralien natürlich vorkommenden Verbindungen sind wahrscheinlich grösstenteils hydrothermal entstanden und sind selten rein.

Die Beteiligung der d -Elektronen am Aufbau des Kristallgitters führt auf das Problem, wieviele der d -Elektronen zur elektrischen Leitfähigkeit und wieviele zur Magnetisierung beitragen und ob die für den Magnetismus verantwortlichen auch elektrisch wirksam sein können. Benützt man einfach die gesamte Anzahl der d - und s -Elektronen des Kations plus die Zahl der Valenzelektronen des Anions zur Auffüllung der Bänder oder Zonen, so kann es passieren, dass man für eindeutig nichtmetallische Verbindungen wie CoO metallische Eigenschaften voraussagt.

Gerade bei Verbindungen mit Übergangselementen ist es nützlich, sich daran zu erinnern, dass wir zwischen einem Halbleiter und einem Ionenkristall keinen prinzipiellen Unterschied sehen, besonders da die Bindungsarten stetig ineinander übergehen. Es ist ja auch bei keiner Halbleiter-

*) oder f -Elektronen bei den seltenen Erden, welche wir aber ausser Betracht lassen, obwohl ihr Verhalten ähnlich ist.

verbindung die Bindung streng kovalent, d. h. die Elektronenwolke genau symmetrisch zwischen «Kation» und «Anion» verteilt. Selbst bei SiC ist dem kovalenten Bindungszustand $\text{Si}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{IV}}$ ein Ionenzustand $\text{Si}^{4+}\text{C}^{4-}$ überlagert. Demgegenüber besteht bei Si und Ge keine Tendenz zu Verbindungsbildung, da beide die gleiche Elektronegativität besitzen. Si und Ge bilden eine vollständige Mischungsreihe.

Über das Verhalten der *d*-Elektronen können Kenntnisse gewonnen werden durch einen Vergleich von Verbindungen, die Übergangselemente enthalten mit isomorphen Verbindungen ohne Übergangselemente. Wir wählen drei Vertreter vom NaCl-Typ: MgS, PbS und MnS.

a) MgS ist eine typische Ionenverbindung, also nichtmetallisch. Der Ionenbindung ist nur ein schwacher kovalenter Anteil überlagert (*p*-Bindung des S-Ions). Alle äusseren Elektronen des Kations sind an der Bindung beteiligt. Die Joneszone ist mit den 8 Elektronen pro Anion gerade gefüllt.

b) PbS ist ein Halbleiter. Die Bindung können wir aus den gleichen Anteilen aufbauen, nur überwiegen jetzt die kovalenten *p*-Bindungen, was für unsere Betrachtung belanglos ist. Wenn wir wie beim MgS die Elektronen auf die Bindungen verteilen oder die Joneszone auffüllen, finden wir zunächst für 2 Elektronen keinen Platz. Da PbS aber ein Halbleiter ist, müssen die verbleibenden 2 Elektronen gebunden, deren Spins also abgesättigt sein. Es ist bekannt, dass Blei auch in Ionenverbindungen hauptsächlich zweiwertig auftritt. Diese Zweiwertigkeit hat seinen Grund im Energieunterschied zwischen der *s*- und der *p*-Schale, der sich schon beim Sn, noch deutlicher aber beim Pb äussert. Die zwei überzähligen Elektronen sitzen also auf dem Kation und sättigen ihre Spins gegenseitig ab. Sie bilden eine Heliumschale und sind energetisch von den Valenzelektronen getrennt, genau wie die übrigen Elektronen in abgeschlossenen innern Schalen. Deren Joneszone ist unabhängig von der Joneszone der Bindungselektronen mit 2 Elektronen pro Kation gefüllt.

c) MnS. Anstatt einer vollen *s*-Schale wie beim PbS besitzt hier das Kation eine nur teilweise gefüllte *d*-Schale. Trotzdem diese *d*-Niveaux nicht vollständig gefüllt sind, bedingen sie keine metallische Leitfähigkeit, solange sie quasidiskret sind (schwache Wechselwirkung) und nicht ins Leitungsband der Valenzelektronen fallen. Die magnetische Suszeptibilität entspricht dem für das freie Mn^{2+} -Ion erwarteten Wert von $5,92 \mu_{\text{Bohr}}$ ($s = 5/2$): $5,78$ [H 3]; $5,84$ [C 2]; $5,89$ [B 7]; $5,96$ und $5,61$ [B 1].

In vielen Fällen trägt auch ein Teil der *d*-Elektronen zur Bindung bei. Dass nicht jede beliebige Wertigkeitsstufe realisiert wird, ist eine Folge der Stärke der energetischen Aufspaltung der *d*-Niveaux. Die *d*-Schale spaltet nämlich unter der Wirkung des elektrischen Ligandenfeldes in

Unterschalen auf, ihre Entartung wird also mindestens teilweise aufgehoben. Ohne diese Aufspaltung wären chemische Verbindungen unmöglich, bei welchen nur ein Teil der d -Elektronen zur Bindung beitragen. Die Energie der verschiedenen Niveaux hängt natürlich ab von der Ladung und der Symmetrie der Liganden und von der Anzahl der d -Elektronen.

Einfluss des Kristallfeldes

Ein d -Elektron im freien Ion hat die Wahl zwischen 5 energetisch gleichwertigen Bahnen. Im Kristall jedoch wird die Entartung der d -Niveaux durch den Stark-Effekt des elektrischen Feldes der Liganden teilweise aufgehoben. Im kubischen Feld zerfällt die d -Schale in eine Dreierschale $d\epsilon(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ und eine Zweierschale $d\gamma(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$. Bei oktaedrischer Umgebung besitzen die $d\gamma$ -Bahnen die höhere Energie. Die Maxima der Ladungsdichte der $d\gamma$ -Elektronen sind dann gegen die benachbarten Anionen gerichtet, während die Kombination der $d\epsilon$ -Funktionen eine Ladungsverteilung mit Maxima in Richtung der Würfel-diagonalen ergibt. Bei tetraedrischer Umgebung hingegen sind die $d\epsilon$ -Bahnen gegen die Anionen gerichtet, die $d\gamma$ -Bahnen sind in diesem Fall stabiler, die $d\epsilon$ -Niveaux liegen also höher. Bei unvollständiger (einfacher oder doppelter) Besetzung der $d\epsilon$ - oder $d\gamma$ -Schale sind weniger symmetrische Strukturen energetisch günstiger. Die Struktur deformiert sich dann so, dass dadurch die Bahnentartung aufgehoben wird und alle besetzten Niveaux tiefer zu liegen kommen als die unbesetzten (Jahn-Teller-Effekt).

Ausschlaggebend für die Stabilität vieler Verbindungen ist jedoch der grosse Abstand zwischen $d\epsilon$ - und $d\gamma$ -Unterschale, der bei vorwiegend kovalenten Kristallen $1\div 2$ eV betragen kann. Dieser Energieunterschied Δ ändert auch die Reihenfolge der Besetzung der d -Niveaux. Ist Δ grösser als der Energiegewinn durch ferromagnetische Austausch-Wechselwirkung zwischen $d\gamma$ - und $d\epsilon$ -Bahnen, so verhalten sich die Unterschalen bei der Auffüllung wie unabhängige Schalen. Nur bei kleinerem Δ gilt die Hundsche Regel für die Gesamtschale. Bei oktaedrischer Umgebung können (falls höchstens 6 nichtbindende d -Elektronen vorhanden sind) die $d\gamma$ -Bahnen zur Bindung beitragen (d^2sp^3 -Bindung), bei tetraedrischer Umgebung (und höchstens 4 nichtbindenden d -Elektronen) hingegen die $d\epsilon$ -Bahnen (d^3s -Bindung). Bei geringer Aufspaltung ist nur Ionenbindung oder sp^3d^2 - bzw. sp^3 -Bindung möglich (abgesehen von Halbbindungen). Diese Bindungszustände unterscheiden sich in vielen Fällen magnetisch. Da halb oder ganz aufgefüllte Unterschalen sehr stabil sind, lassen sich für die Übergangselemente bevorzugte Wertigkeitsstufen und die dazugehörige Anionensymmetrie voraussagen. Solche Verbindungen sind dann auch Nichtmetalle, z. B. Verbindungen folgender Ionen:

V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}	in oktaedrischer Umgebung	$(d\varepsilon^3, s = 3/2)$
Fe^{2+} , Co^{3+}	in oktaedrischer Umgebung	$(d\varepsilon^6, s = 0)$
Mn^{2+} , Fe^{3+}	in oktaedr. oder tetraedr. Umgebung	$(d\varepsilon^3 d\gamma^2, s = 5/2)$

Bindung und Leitungscharakter

Metallische Leitfähigkeit tritt auf bei mindestens kettenförmiger Überlappung energetisch gleichwertiger Bahnen nicht vollständig gefüllter Schalen oder Unterschalen. Dies ist möglich, wenn nicht alle p -Funktionen des Anions zur Bindung benötigt werden oder direkte Kation-Kation-Bindungen vorhanden sind. Es stehen dann unbesetzte Zustände zur Verfügung, die eine Wanderung von Elektronen ohne Energiezufuhr ermöglichen.

Die Beurteilung des Leitungscharakters von Verbindungen mit Übergangselementen erfordert im allgemeinen die Kenntnis der energetischen Aufspaltung der d -Schale oder die Kenntnis der chemischen Bindung. Nur bei Ionenkristallen (eine Ionenbindung ist eben a priori nichtmetallisch) und einigen Strukturen, die auch bei Verbindungen ohne Übergangselemente auftreten, kann man ohne genauere Prüfung auf nichtmetallischen Charakter schliessen. Zu den letzten gehören alle Verbindungen, die aus einem kubischen Anionengrundgitter aufgebaut sind und der üblichen chemischen Wertigkeit entsprechende Formeln besitzen. Beim kubischen Grundgitter sind M - M -Bindungen unmöglich, im Gegensatz zum deformierten hexagonalen Grundgitter. Eine Prüfung des magnetischen Moments ist meistens nicht einmal nötig, da die Wertigkeit durch die Struktur direkt gegeben ist. Nichtmetalle dieser Art sind MnO , $MnSe$, NiO , Zn_2FeS_3 , $CuFeSe_2$, $MnIn_2S_4$, Cu_2SnFeS_4 , ...

Bei weniger symmetrischen Kristallen ist es wesentlich schwieriger den Leitungscharakter vorauszusagen. Aus der Lage der Nachbaratome muss man entweder auf die Aufspaltung der d -Schale oder auf die in Frage kommenden Bindungsfunktionen und damit auf die mögliche Elektronenkonfiguration der d -Schale schliessen. Die so festgelegte Magnetonenanzahl muss sich natürlich durch magnetische Messungen bestätigen lassen.

Bei schwacher Bindung, also kleinem Abstand des Leitungsbandes der Bindungselektronen vom Valenzband, ist es möglich, dass d -Niveaux ins Leitungsband zu liegen kommen, was metallische Leitfähigkeit zur Folge hat. Das äussert sich aber in einer Reduktion des magnetischen Moments. Auch M - M -Bindungen reduzieren natürlich das magnetische Moment. Ergeben die Suszeptibilitätsmessungen für das magnetische Moment einen kleineren als den erwarteten Wert, so ist die betrachtete Verbindung sicher metallisch.

Bei komplizierten Strukturen ist es in Wirklichkeit meist so, dass erst der experimentelle Nachweis des Halbleitercharakters die Richtigkeit

der angesetzten Bindungen bestätigt. Ebenso lassen sich die Joneszonen meist erst nachträglich mit Sicherheit festlegen. In einer Joneszone müssen die zum gleichen Energiebereich gehörenden Elektronen untergebracht werden. Die für die elektrische Leitfähigkeit massgebende Zone umfasst die äussersten Elektronen. Das sind die bindenden Elektronen, also die Valenzelektronen, deren Zahl bei den üblichen Halbleitern eindeutig bestimmt ist. Bei den Verbindungen mit Übergangselementen besteht nun aber gerade das Hauptproblem in der Bestimmung dieser bindenden Elektronen, so dass die Ermittlung der Joneszone nur eine zusätzliche Stütze für das aus der chemischen Bindung abgeleitete Resultat liefert.

Ohne nähere Diskussion der Bindungen, allein aus der Joneszone und der Magnetonenzahl, kann man auf den Leitungscharakter schliessen bei Verbindungen, bei welchen die Aufspaltung der d -Schale nicht in Erscheinung tritt. Bei Verbindungen, in denen keine d -Elektronen an der Bindung beteiligt sind, ist dies natürlich immer der Fall. Es gelingt jedoch auch bei einigen Verbindungen vom NiAs- und MnP-Typ, obwohl diese Strukturen nur mit Übergangselementen auftreten, ihre Existenz offenbar vom Vorhandensein einer nichtaufgefüllten d -Schale abhängig ist.

Verbindungen mit NiAs- und MnP-Struktur

Die Idealform des B8- und B31-Typs ist die hKP der Anionen mit vollständig besetzten Oktaederlücken. Sechs Kationen umgeben das Anion in Form eines trigonalen Prismas. Für das Kation kommen also d^2sp^3 -, p^3 -, sp^3d^2 - oder Ionenbindungen in Frage, für das Anion p^3 -Halbbindun-

Tabelle 2a

	c/a	s_{HL}	$n_p(\mu_{Bohr})$
TiSe	1,75	1	
TiTe	1,67	1	
VS	1,73	3/2	3,68 ^{a)}
VSe	1,67	3/2	4,17 ^{a)}
CrS*	1,67	2	4,22 ^{b)} 4,6 ^{c)}
CrSe	1,63	2	4,50 ^{d)} 4,60 ^{e)} 4,89 ^{f)}
MnTe	1,62	5/2	5,10 ^{g)} 6,08 ^{h)} 6,19 ⁱ⁾
FeS	1,68	0 od. 2	5,27 ^{k)} 5 ÷ 6 ^{l)} 5,22 ^{m)}
a) [T 3] b) [B 4] c) [L 4] d) [L 5] e) [H 6] f) [H 5] g) [U 3] h) [S 3] i) [H 3] k) [B 3] l) [H 1] m) [K 1, H 13] * vgl. [J 2]			

Tabelle 2b

	c/a	s_{HL}	$n_p(\mu_{Bohr})$
CrSb	1,33	3/2	[2,7] ^{a)} 4,3 ^{b)}
FeTe	1,49	0 od. 2	2,05 ^{c)} 2,72 ^{d)}
CoS	1,54	3/2	1,70 ^{e)}
CoTe	1,38	3/2	^{f)}
NiS	1,55	1	2,68 ^{g)}
NiSe	1,46	1	1,9 ^{h)}
NiTe	1,36	1	ⁱ⁾ 0,99 ⁱ⁾
NiAs	1,39	3/2	0 ^{k)} 0,74 ^{l)}
a) S 6 (Zahl der ungepaarten d -Elektronen) b) [L 5] c) [C 1] d) [U 2] e) [B 4] f) [G 1] g) [T 2] h) [G 7] i) [U 3] k) [F 2] l) [R 1]			

gen. Für die hKP lässt sich eine Joneszone konstruieren, welche 6 Elektronen/Anion und eine andere, welche 8 Elektronen/Anion aufnehmen kann. Wenn also keine M - M -Bindungen hinzukommen, lässt sich mit den für die vorgeschlagenen Bindungen benötigten Elektronen eine Joneszone gerade auffüllen. Nun sind aber in der hKP die kettenbildenden Kationen in den Oktaederlücken durch die Anionen nur schlecht voneinander abgeschirmt, der Potentialberg, welcher einen direkten Übergang von M -Elektronen verhindert, nur flach. Die Abschirmung wird mit zunehmender Stauchung immer schwächer, so dass mit immer stärkerer Überlappung von Elektronenbahnen der Kationen zu rechnen ist, auch wenn die M - M -Abstände absolut etwas zunehmen. Diese Überlappung und die erniedrigte Symmetrie bedingen die Teilnahme von d -Elektronen an der Bindung. Damit ändert nicht nur die Bindungsfunktion, sondern auch die Anzahl der in der Joneszone unterzubringenden Elektronen. Die Bedingung für Halbleitung können wir deshalb nur für jene Verbindungen als erfüllt ansehen, bei denen keine M - M -Bindungen zu erwarten sind. Dies dürfte bei Verbindungen vom NiAs-Typ mit einem Achsenverhältnis $c/a \geq 1,6$ der Fall sein. In Tabelle 2 sind solche Verbindungen aufgeführt, samt der für Halbleiter erwarteten Spinquantenzahl und den experimentell gefundenen Magnetonzahlen n_p . Die magnetischen Daten schliessen die d^2sp^3 -Bindung des Kations aus, welche für FeS $s = 0$, also Diamagnetismus verlangen würde, während der experimentelle Wert $s = 2$ entspricht und mit den übrigen Bindungsformen verträglich ist. Einige der Verbindungen sind bereits als Halbleiter bekannt, so CrS [G 6], MnTe [P 1, U 4, S 8] und FeS [K 1], während durch eigene Messungen bei CrSe der Halbleitercharakter nachgewiesen werden konnte.

Bei Verbindungen mit $c/a < 1,6$ tritt metallische Leitfähigkeit auf, wie das auch auf Grund der gefundenen Magnetonzahlen zu erwarten ist. In der Tat zeigen Leitfähigkeitsmessungen an CrTe, MnSb usw. einen metallischen Temperaturverlauf. Eine Ausnahme bildet jedoch CrSb. Die drei untersuchten Proben zeigten Halbleiterverhalten. Die Leitfähigkeit variierte oberhalb 370°C entsprechend einer Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 0,4 \text{ eV}$. Der auf Zimmertemperatur extrapolierte Wert ist von der Grössenordnung $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$. CrSb ist bis oberhalb 400°C antiferromagnetisch ($T_N = 673^\circ\text{K}$ [F 3], 700°K [H 8]; 720°K [L 4]; 723°K [S 6]). Durch Neutronenbeugung bestimmte SNOW [S 6] die Zahl der magnetisch wirksamen d -Elektronen zu $2,7 \pm 0,2$. Für einen Halbleiter erwartet man 3 ungepaarte d -Elektronen ohne direkte Cr-Cr-Bindung.

Während es praktisch unmöglich ist, alle Oktaederlücken der hKP aufzufüllen, können weitere Kationen in die Tetraederlücken eingebaut werden. Aus räumlichen Gründen kann nur die Hälfte dieser Lücken besetzt sein. Bei allen diesen Verbindungen ist $c/a < 1,6$, die zusätzlichen

Metallatome sitzen deshalb in der Mitte der zusammengedrückten Doppel-Tetraederlücke. M - M -Bindungen verursachen natürlich auch hier metallische Leitfähigkeit. Beispiele: Mn_2Sn ($c/a = 1,24$), Fe_2Sn ($c/a = 1,23$); verzerrt: Co_2Si , Fe_2Ge , Ni_2Ge , Mn_5Ge_3 .

Cr_2S_3 hat eine NiAs-Struktur, bei der jede zweite Kationenschicht nur zu $1/3$ besetzt ist. Direkte M - M -Bindungen treten keine auf, und mit dreiwertigem Chrom ist die Anionenschale abgesättigt, die Verbindung also nichtmetallisch.

Bei den Verbindungen vom B -31-Typ, einer rhombisch deformierten NiAs-Struktur, erwarten wir Halbleiterverhalten bei jenen, deren Anionengitter nur wenig von der hKP abweicht. Das hexagonale Idealgitter hat im rhombischen Koordinatensystem die Parameter

$$c_{\text{hex}} = b_{\text{rhomb}} \quad \text{und} \quad a_{\text{hex}} = 1/3 a_{\text{rhomb}} = c_{\text{rhomb}}.$$

Tabelle 3

	b/c	$\sqrt{3} b/a$
CrP	1,71	1,58
CrAs	1,65	1,60
MnP	1,66	1,54
MnAs	1,56	1,53
FeP	1,68	1,55
FeAs	1,61	1,57
CoP	1,55	1,57
CoAs	1,47	1,50

Tabelle 3 zeigt einige Verbindungen dieses Typs und die dem hexagonalen System entsprechenden Achsenverhältnisse. Eine Abgrenzung der möglichen Halbleiter ist schwierig, da durch die so berechneten c/a -Werte nicht die gesamte Verzerrung berücksichtigt wird. Dem Idealwert $c/a = 1,63$ kommt CrAs am nächsten, bei dem Halbleitung experimentell nachgewiesen werden konnte. Da allgemein bei homologen Verbindungen die Aktivierungsenergie mit zunehmender Periodennummer des Anions abnimmt, so erwarten wir auch für CrP Halbleitercharakter.

FeAs wurde zwischen -80° und $+100^\circ\text{C}$ untersucht. Die schwach ferromagnetisch verunreinigte Probe ergab für $T > -60^\circ\text{C}$ einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und oberhalb 20°C eine Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 0,1 \text{ eV}$. Auch FeP wird folglich ein Halbleiter sein. Bei den ferromagnetischen Mn-Verbindungen deuten die magnetischen Messungen auf metallischen Charakter, bei CoP und CoAs schliessen wir es aus den schon starken Verzerrungen.

Verbindungen mit CdJ_2 -Struktur

Die Idealstruktur bildet eine hKP der Anionen, bei der jedoch nur die Hälfte der Oktaederlücken mit Kationen besetzt ist. Verbindungen, deren Achsenverhältnis nicht stark vom Idealwert abweicht, besitzen zweifellos eine gefüllte Joneszone und abgesättigte Bindungen, sind also Ionenkristalle oder Halbleiter. Die magnetischen Messungen (MnJ_2 : $5,8 \mu_B$ [D 1]; CoJ_2 : $5,18 \mu_B$ [K 4]) zeigen, dass bei den Jodiden keine d -Elektronen an der chemischen Bindung beteiligt sind. Die Bindung ist deshalb wahrscheinlich die gleiche wie im CdJ_2 selber, in der zweiten Gruppe wie im SnS_2 .

Tabelle 4
Verbindungen mit CdJ_2 -Struktur

c/a	c/a	c/a
TiJ_2 1,66	TiS_2 1,67	CoTe_2 1,43
VJ_2 1,67	TiSe_2 1,69	RhTe_2 1,38
MnJ_2 1,64	TiTe_2 1,73	NiTe_2 1,37
FeJ_2 1,67	ZrS_2 1,60	PdTe_2 1,27
CoJ_2 1,68	ZrSe_2 1,63	PtS_2 1,42
CdJ_2 1,61	VSe_2 1,83	PtSe_2 1,36
	TaS_2 1,73	PtTe_2 1,30
	SnS_2 1,61	

Da die Kationen nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzen, sind direkte Überlappungen ihrer Elektronenbahnen in der c -Richtung auch bei kleinerem c/a nicht wahrscheinlich, wohl aber können die kovalenten Kation-Anion-Bindungen dadurch modifiziert werden. Während die Verbindungen der ersten beiden Kolonnen von Tabelle 4 mit Sicherheit Halbleiter sind, kann das von der dritten Gruppe nicht ohne weiteres gesagt werden. NiTe_2 wenigstens ist metallisch [S 5]; seine Suszeptibilität ist praktisch temperaturunabhängig [U 3].

Am ehesten noch dürfte PtS_2 ein Halbleiter sein. Magnetische Messungen könnten hier einen Hinweis auf die Bindungsart geben. Halbleitendes PtS_2 mit d^2sp^3 -Bindungen wäre diamagnetisch, ohne bindende d -Elektronen wäre $s = 2$, während ein metallisches Sulfid einen Zwischenwert liefern würde.

Verbindungen mit Pyrit- und Markasitstruktur

Die Metallatome sind auch hier oktaedrisch umgeben. Die Anionen bilden aber keine Kugelpackung mehr, sondern sind paarweise gebunden. Betrachtet man nur die Schwerpunkte dieser X_{II}^2 -Molekülonen, so lässt sich das Pyritgitter auf ein NaCl -Gitter zurückführen. Die Anionen sind tetraedrisch von 3 Kationen und 1 Anion umgeben. Ausser Ionenbindung

kommen bei dieser Konfiguration für die Anionen sp^3 - und für die Kationen d^2sp^3 - oder sp^3d^2 -Bindungen in Frage.

In Tabelle 5 sind die Verbindungen vom C2- und C18-Typ mit ihren mutmasslichen Elektronenkonfigurationen aufgeführt. Wie man aus der Tabelle ersieht, haben die C2-Verbindungen die $d\varepsilon$ -Unterschale vollständig gefüllt. Der Markasittyp tritt hingegen bei Verbindungen auf, in denen die $d\varepsilon$ -Schale nur teilweise besetzt ist (Ausnahmen FeS_2 , $FeSe_2$, $NiAs_2$, $CoTe_2$).

Tabelle 5

Verbindungen mit Pyrit- (P) und Markasitstruktur (M); Elektronenkonfiguration und Bindungsfunktion des Kations, sowie experimentelle Magnetoneinheiten

$s = 0$	$s = 1/2$	$s = 1$
$d\varepsilon^6, d^2sp^3$	$d\varepsilon^6, d^2sp^3 \quad n(\mu_{Bohr})$	$d\varepsilon^2, d^2sp^3 \quad n(\mu_{Bohr})$
FeS_2 (P)	$CoAs_2$ (M)	$CrSb_2$ (M)
RuS_2 (P)	$CoSb_2$ (M) 1,3 ^a)	
$RuSe_2$ (P)	$FeAsS$ (M)	$d\varepsilon^4, d^2sp^3$
$RuTe_2$ (P)	$FeSbS$ (M)	FeP_2 (M)
OsS_2 (P)		$FeAs_2$ (M) 2,8 ^g) 2,4 ^a)
$OsSe_2$ (P)	$d\varepsilon^6 d\gamma^1$ oder	$FeSb_2$ (M) 2,8 ^g) 2,4 ^a)
$OsTe_2$ (P)	$nd\varepsilon^6(n+1) d^1$	
$CoAsS$ (P)	CoS_2 (P) 1,85 ^b) 1,99 ^c)	$d\varepsilon^6 d\gamma^2$ oder
$CoSbS$ (P)	$CoSe_2$ (P) 2,56 ^d)	$nd\varepsilon^6(n+1) d^2$
$PdAs_2$ (P)	RhS_2 (P)	NiS_2 (P) 2,71 ^h) 3,19 ⁱ)
$PdSb_2$ (P)	$RhSe_2$ (P)	$NiSe_2$ (P) ^k)
PtP_2 (P)	$RhTe_2$ (P)	
$PtAs_2$ (P)	IrS_2 (P)	
$PtSb_2$ (P)	$IrSe_2$ (P)	
$PtBi_2$ (P)	$IrTe_2$ (P)	$s = 5/2$
FeS_2 (M)	$NiAsS$ (P) 1,85 ^e)	$d\varepsilon^3 d\gamma^2, sp^3d^2$ -
$FeSe_2$ (M)	$NiSbS$ (P)	oder Ionenbindung
$(FeTe_2 (M))m)$	$AuSb_2$ (P)	MnS_2 (P) 5,90 ^b) 6,13 ^h)
$NiAs_2$ (M)	$CoTe_2$ (M) 2,81 ^f)	$MnSe_2$ (P)
$(NiSb_2 (M))a)$		$MnTe_2$ (P) 5,68 ⁿ)
a) R 3 b) N 1 c) H 4 d) B 9 e) R 1 f) H 1 g) S 4 h) H 4, E 1 i) N 1, B 4 k) G 7 m) C 1 n) U 4		

Der Pyrit ist dichter gepackt als der Markasit. Der M - M -Abstand ist aber im Pyrit mehr als 10% grösser als im Markasit. Die oben genannten Ausnahmen bilden den idealen Markasittyp ($c/b \sim 0,6$), während das Gitter bei den übrigen (Löllingittyp) ziemlich deformiert ist ($c/b \sim 0,5$), wodurch die M - M -Abstände stark verkürzt werden.

Halbleiter erwarten wir auf Grund der postulierten Bindungsformen vor allem bei der Gruppe mit der Konfiguration $d\varepsilon^6$ und $d\varepsilon^3 d\gamma^2$, dann aber

auch bei Verbindungen mit $d\varepsilon^2$, $d\varepsilon^4$ und $d\varepsilon^5$ (seltsamerweise existieren keine Pyritverbindungen mit $d\varepsilon^3$, wie MnP_2 , MnAs_2 , CrAsS ...). Unklar ist die Situation bei Verbindungen mit mehr als 6 bei der Bindung nicht gebrauchter d -Elektronen. Behält man bei diesen die postulierte d^2sp^3 -Bindung bei, so müssen die überzähligen Elektronen in die nächsthöhere

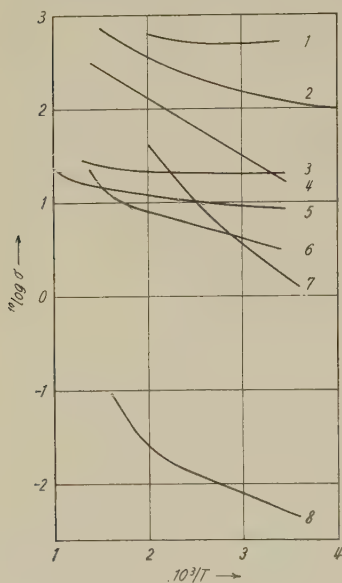


Fig. 3

Elektrische Leitfähigkeit σ von Verbindungen mit $s = 0$ (σ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, T in $^\circ \text{K}$).

- 1 NiAs_2 : 0,05 eV;
- 2 CoAsSe : 0,2 eV;
- 3 CoAsS , synth.: 0,1 eV;
- 4 CoAs_3 : 0,25 eV;
- 5 CoPS : 0,4 eV;
- 6 CoSbS : 0,5 eV;
- 7 FeSe_2 : 0,5 eV;
- 8 CoAsS aus Kärnten: 0,75 eV.

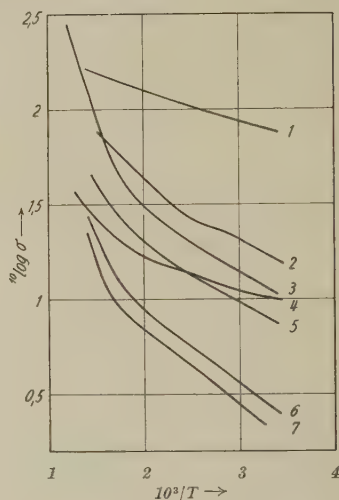


Fig. 4

Elektrische Leitfähigkeit σ von Verbindungen mit $s = 1/2$ (σ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, T in $^\circ \text{K}$).

- 1 CoAs_2 : 0,15 eV;
- 2 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{AsS}$, Danait mit 6 ÷ 9% Co: 0,2 eV;
- 3 FeAsSe : 0,6 eV;
- 4 FePS : 0,25 eV;
- 5 FeAsS von Altenberg: 0,3 eV;
- 6 FeAsS , synth.: 0,4 eV;
- 7 FeAsS von Schlaggenwald: 0,5 eV.

d -Schale gehoben werden. Diese Elektronen dürften dann so schwach gebunden sein, dass man sie nicht mehr als auf dem Kation lokalisiert voraussetzen darf. In diesem Fall würden sie ein nur teilweise gefülltes d -Band bilden und metallische Leitfähigkeit zur Folge haben. Bemerkenswert ist, dass zu dieser Gruppe ein Supraleiter RhTe_2 [M 2] und ein Ferromagnet CoS_2 gehören. Wenn in dieser Gruppe Halbleiter auftreten

können, so erwarten wir sie natürlich vor allem unter den Sulfiden. Tatsächlich schliessen die magnetischen Daten bei CoS_2 , NiS_2 und NiAsS Halbleitung nicht aus, während die Magnetonenzahlen bei CoSe_2 und NiSe_2 vom für Halbleiter erwarteten Wert abweichen.

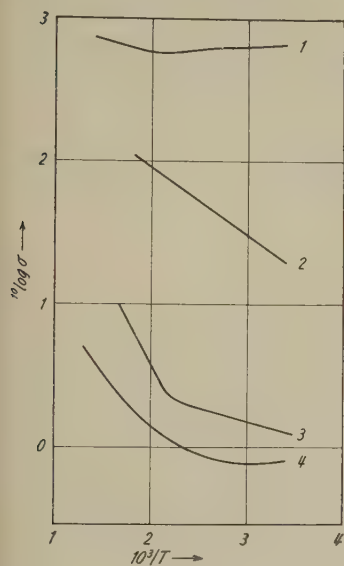


Fig. 5

Elektrische Leitfähigkeit σ von Verbindungen mit $s = 1$ (σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, T in $^\circ\text{K}$).

- 1 FeSb_2 : 0,05 eV;
- 2 FeAs_2 : 0,2 eV;
- 3 NiS_2 : 0,5 eV;
- 4 FeP_2 : 0,4 eV.

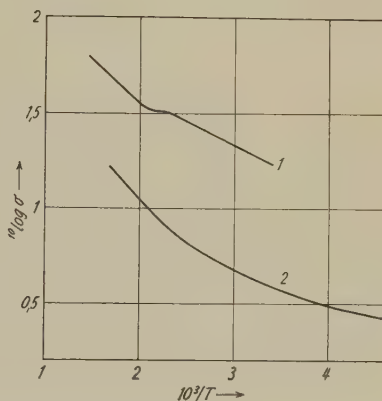


Fig. 6

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von Verbindungen vom C2-Typ mit $s = 5/2$ (σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, T in $^\circ\text{K}$).

- 1 MnSe_2 : 0,2 eV;
- 2 MnTe_2 : 0,2 eV.

Von einigen Verbindungen mit C2- und C18-Struktur findet man in der Literatur Angaben, welche deren Halbleitercharakter bestätigen (MnS_2 , FeS_2 , CrSb_2 [A 1], CoSb_2 [A 2]). Durch eigene Messungen (vgl. [B 14]) wurde bei MnSe_2 , MnTe_2 , FeSe_2 , CoAsS , CoSbS , NiAs_2 , CoAs_2 , FeAsS , FeP_2 , FeAs_2 , FeSb_2 und NiS_2 Halbleitung nachgewiesen, ebenso bei einigen bisher unbekannten Verbindungen wie FePS , FeAsSe , CoPS und CoAsSe . Metallisch waren CoSe_2 und NiSe_2 , während bei NiPS , NiAsS und NiSbS eine Entscheidung noch nicht möglich war. FeTe_2 und NiSb_2 scheinen metallisch zu sein in Übereinstimmung mit den magnetischen Daten (FeTe_2 : $3,25 \mu_{\text{Bohr}}$ [C 1], NiSb_2 : $\sim 1 \mu_{\text{Bohr}}$ [R 3]), welche der für Halbleiter postulierten Bindungsform widersprechen und effektiv metallischen Leitungscharakter verlangen.

Verbindungen mit Skutteruditstruktur (DO_2 -Typ)

Im Skutterudit $CoAs_3$ ist jedes Co von 6 As oktaedrisch umgeben im Abstand 2,35 Å. Ein As-Atom hat 2 Co- und 2 As-Nachbarn im Abstand 2,35 Å bzw. 2,45 Å ($\approx 2 r_{As}$). Die oktaedrische Umgebung des Co deutet auf eine d^2sp^3 -Bindung. Die As machen unter sich p^2 -Bindung und mit den beiden Co p - oder sp -Bindungen. Damit sind alle Valenzelektronen abgesättigt und die entsprechende Ionenformel würde lauten $Co^{3+}(As_3)^{3-}$.

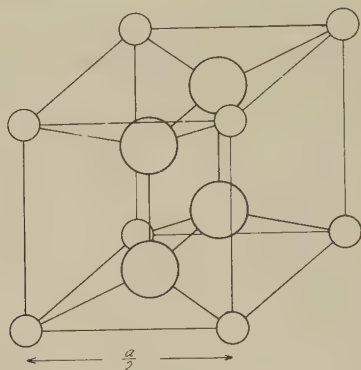


Fig. 7

Umgebung der Arsenatome im Skutterudit $CoAs_3$. $1/8$ der Elementarzelle.

Kleine Kreise = Co, grosse Kreise = As

Die $d\varepsilon$ -Schale des Co wird durch die verbleibenden 6 d -Elektronen gerade gefüllt. Wir erwarten also einen diamagnetischen Halbleiter. Die gesinterte Probe zeigte auch wirklich Halbleitung ($\Delta E \approx 0,25$ eV) und hohe Thermospannungen.

Nach [A 2] ist auch das isomorphe $CoSb_3$ ein Halbleiter mit $\Delta E = e,5$ eV. Da die Aktivierungsenergie des $CoAs_3$ grösser sein sollte als diejenige des $CoSb_3$, kann es sich bei der von uns gemessenen Leitfähigkeit noch nicht um Eigenleitung handeln.

Die Verbindung $NiAs_3$ scheint stöchiometrisch nicht zu existieren. Bei gleicher Bindung wäre beim $NiAs_3$ ein nichtbindendes d -Elektron in der energetisch hochliegenden $4d$ -Schale und deshalb metallische Leitfähigkeit zu erwarten. Nichtmetallische Eigenschaften sind hingegen beim CoP_3 wahrscheinlich, dessen Struktur allerdings noch unbekannt ist.

Verbindungen mit Rutilstruktur

Die Rutilstruktur tritt ausser bei Fluoriden (wie MgF_2 , MnF_2 , $FeF_2 \dots$) auch bei vielen Dioxyden der Übergangsmetalle auf (bei einigen in leicht verzerrter Form), so bei TiO_2 , VO_2 , CrO_2 , MnO_2 , NbO_2 , MoO_2 , TcO_2 ,

RuO_2 , TaO_2 , ReO_2 , OsO_2 , IrO_2 (vgl. [M 1]). Sie wird in Lehrbüchern als Musterbeispiel einer Ionenstruktur behandelt. Auf Grund der Vorstellung von sich berührenden Ionenkugeln lässt sich ein geometrisches Kriterium für ihr Auftreten ableiten, das recht gut erfüllt ist. Ionenbindung ist a priori nichtmetallisch, also erwarten wir bei solchen Kristallen Isolatoreigenschaften, wie das bei $\text{MnF}_2 \dots \text{TiO}_2$ auch tatsächlich der Fall ist. Uns interessierte vor allem das ferromagnetische CrO_2 . Die magnetischen Daten [G 13] entsprechen den für einen Halbleiter erwarteten zwei ungepaarten d -Elektronen. Leider begegnet die Reindarstellung dieser Verbindung erheblichen Schwierigkeiten. Die experimentellen Resultate sind im 2. Teil aufgeführt.

Verbindungen mit MoS_2 -Struktur (C7-Typ)

Der C7-Typ ist aus Molekülschichten aufgebaut wie der CdJ_2 -Typ, jedoch bilden die Anionen keine Kugelpackung. Sechs Anionen umgeben jedes Kation in Form eines trigonalen Prismas, während die Kationen ihrerseits mit dem Anion als Spitze eine trigonale Pyramide aufspannen. Dieser Symmetrie entspricht eine d^4sp -Hybridfunktion für das Kation und eine p^3 -Funktion für das Anion. Die für die Bindung nicht wirksame d -Bahn des Kations ist mit den verbleibenden 2 d -Elektronen vollständig besetzt. Die Verbindungen MoS_2 , WS_2 und WSe_2 müssen danach diamagnetische Halbleiter sein, wie wohl auch die verwandten Verbindungen MoSe_2 , MoTe_2 und WTe_2 .

Verbindungen mit FeSi-Struktur (B20-Typ)

Jedes Atom hat einen nächsten Nachbarn der andern Art, ausserdem noch zweimal je 3 Atome der andern Art und schliesslich noch 6 Nachbarn derselben Art. Man kann das Gitter auffassen als kKP von FeSi-Molekülen, die parallel zu den dreizähligen Achsen liegen oder aber als NaCl-Gitter, in welchem die in Richtung der dreizähligen Achse benachbarten Fe- und Si-Atome durch zusätzliche Bindung einander nähergerückt sind.

Die Bindung in den FeSi-Verbindungen wurde eingehend diskutiert von PAULING und SOLDAT [P 3]. Nach diesen Autoren werden die 4 Valenzelektronen des Si gebraucht für eine Einfachbindung mit dem nächsten Kation, drei 2/3-Bindungen mit den zweitnächsten und drei 1/3-Bindungen mit den drittnächsten Kationen. Zwischen den Kationen selber sollen 6 1/3-Bindungen existieren. Um die Resonanz dieser Drittelbindungen zu ermöglichen, muss auf dem Kation mindestens eine leere Bahn vorhanden sein, welche entartet ist mit jenen Bahnen, welche die M - M -Bindung besorgen. Somit müssen CrSi, MnSi, FeSi, CoSi und NiSi metallische Eigenschaften aufweisen.

Disilizide MSi_2 (C 11_b, C 40, C 54)

C 11_b: $MoSi_2$, WSi_2 , $ReSi_2$ (tetragonal)

C 40: $CrSi_2$, VSi_2 , $NbSi_2$, $TaSi_2$, $NbGe_2$, $TaGe_2$ (hexagonal)

C 54: $TiSi_2$ (orthorhombisch)

Alle drei Typen sind aus dichtgepackten Schichten aufgebaut, $TiSi_2$ aus 4, $CrSi_2$ aus 3 und $MoSi_2$ aus 2 Schichten. Die Struktur als Ganzes ist jedoch nicht dichtgepackt, denn die jeweils folgende Schicht liegt nicht in den Lücken der untern Schicht, sondern das Metallatom liegt über der Mitte der Verbindungslinie zweier Siliziumatome. Jedes Metallatom bekommt so 10 ungefähr äquidistante Si-Nachbarn ($6 + 4$) und 4 gleiche Nachbarn in wenig grösserm Abstand. Ein Si-Atom ist fast gleich weit entfernt von 5 *M*-Atomen und 5 Si-Atomen ($3\text{ Si} + 3\text{ M}$ derselben Schicht + je 1 Si + 1 *M* von der obern und untern Schicht). Schon ohne genaue Kenntnis der Bindungsform kann man in diesem Fall auf metallische Leitfähigkeit schliessen; denn da die Zahl der gebundenen Nachbarn die Zahl der Elektronen von Anion und Kation übersteigt, sind Einfachbindungen ausgeschlossen. Es werden also solche mit Bindungszahl $n < 1$ zwischen den verschiedenen Nachbarn in Resonanz stehen. Dies bedingt nach PAULING [P 2] die Existenz einer unbesetzten gleichwertigen Bahn auf dem Metallatom. Da die Metallatome durch direkte Bindungen gekoppelt sind, ist die Voraussetzung für metallische Leitfähigkeit erfüllt (vgl. [R 2] und [N 2]).

Magnetismus und Leitungscharakter

Viele Verbindungen von Übergangselementen oder seltenen Erden besitzen ein magnetisches Moment, das von der unvollständig gefüllten *d*- oder *f*-Schale herrührt. Bei höhern Temperaturen sind diese Verbindungen daher paramagnetisch. Bei Verbindungen, welche das paramagnetische Ion in hinreichender Konzentration aufweisen, tritt unterhalb einer gewissen Temperatur (Curie- oder Néelpunkt) eine Orientierung der magnetischen Momente auf. Ob der Kristall nun ferromagnetisch, ferrimagnetisch oder antiferromagnetisch wird, hängt u. a. ab von der Zahl der nichtabgesättigten *d*- oder *f*-Elektronen und von der Struktur.

Antiferromagnetische Nichtleiter scheinen energetisch besonders günstig zu sein. Nichtleiter besitzen lokalisierte, abgesättigte Valenzelektronen und sind gewöhnlich stabiler als Legierungen mit nichtlokalisierten Elektronen, deren Spin nur im Mittel über den ganzen Kristall kompensiert wird. Unter den Halbleitern mit Übergangselementen wiederum sind die diamagnetischen ausgezeichnet. Dies äussert sich z. B. in einer Zunahme der Bildungswärme mit abnehmender Zahl ungepaarter *d*-Elektronen ($FeSb_2$, $s = 1: 3,6$; $CoSb_2$, $s = 1/2: 13,2$; $NiSb_2$, $s = 0: 0$).

17,7 kcal/Mol [K 9]). Auffallend ist auch, dass die dem Skutterudit CoAs_3 ($s = 0$) analoge Eisenverbindung FeAs_3 ($s = 1/2$) nicht existiert. Durch antiferromagnetische Kopplung werden nun unterhalb des Néel-punktes auch die Momente der nichtbindenden d -Elektronen kompensiert, was eine weitere Erniedrigung der innern Energie bewirkt.

Sowohl die chemische Bindung wie auch Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus sind durch quantenmechanische Austauscheffekte bedingt. Diese koppeln die Spins verschiedener Elektronen durch ein Potential der Form

$$A_{ik} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k$$

\mathbf{S}_i — Spinvektor in Einheiten \hbar , $-1/2 A_{ik} =$ Austauschintegral

$$A_{ik} = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_i) \cdot \psi_k^*(\mathbf{x}_k) \cdot H \cdot \psi_i(\mathbf{x}_k) \cdot \psi_k(\mathbf{x}_i) \cdot d\tau.$$

Die gegenseitige Orientierung der Spins hängt vom Vorzeichen von A ab und kann durch etwa ein halbes Dutzend Austauschwechselwirkungen verursacht werden.

a) Direkter Austausch (d - d)

Historisch kommt an erster Stelle der direkte Austausch zwischen d -Schalen benachbarter Atome (interne Hundsche Kopplung der d -Elektronen wird natürlich bei allen Mechanismen vorausgesetzt). Diese direkte Wechselwirkung, welche ein räumliches Überlappen der Wellenfunktionen zweier Elektronen benachbarter Atome voraussetzt, ist auch für die chemische Bindung verantwortlich. Kovalente Bindung bedeutet Absättigung der Spinvalenz (σ -Bindung). Da die Spins antiparallel gekoppelt sind, ist in diesem Fall das Austauschintegral negativ. Will man den Ferromagnetismus allein durch direkten Austausch erklären, so muss man die Existenz eines positiven Austauschintegrals postulieren. Nach ZENER [Z 1] ist dieses jedoch immer negativ und die Bethekurve kommt durch Überlagerung einer zusätzlichen Kopplung (s - d) zustande.

Möglicherweise geschieht der «direkte Austausch» indirekt durch Hundsche Kopplung der Spins der diskreten (nichtbindenden) d -Elektronen mit den Spins der Bindungselektronen, so dass nur die Besetzung dieser bindenden Wellenfunktionen für den Leitungscharakter ausschlaggebend ist. Auch eine direkte Kopplung durch lokalisierte Elektronen in «anti-bonding states» kann nicht verantwortlich sein für ein metallisches Verhalten, falls diese Zustände bei allen Atomen besetzt sind, was sich in ganzzahligen Magnetonenwerten äussern muss.

b) Austausch innerhalb des Leitungsbandes (s - s)

Die Hundsche Regel gilt im Prinzip auch für Leitungselektronen. Der vollständigen Parallelstellung der Spins wirkt jedoch die kinetische Ener-

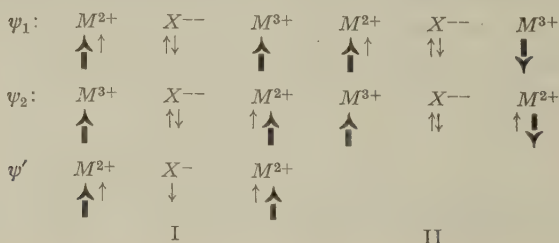
gie (Fermienergie) entgegen. Normalerweise ist die Energie minimal, wenn die Spins der einen Hälfte der Elektronen parallel, die der andern Hälfte antiparallel stehen. Bei nicht zu grosser Konzentration kann zwar nach BLOCH [B 8] die ausrichtende Tendenz der Austausch-Wechselwirkung überwiegen. Dieser Wirkung der Austauschenergie tritt aber die Korrelationsenergie der Elektronen entgegen. Überdies ist in Halbleitern die Konzentration der Ladungsträger viel zu klein, um wirksam zu sein.

c) Austausch d -Schale-Leitungsband (d - s)

Auch hier gilt die Hundsche Regel, die Kopplung ist also ferromagnetisch. Bei einer ferromagnetischen Anordnung der Ionen wird das Spingleichgewicht der s -Elektronen gestört, was zu einer Energieverminderung durch die d - s -Kopplung führt. Das Austauschintegral ergibt sich allgemein [Z 1] als Differenz zweier Terme, eines positiven Terms von der indirekten Kopplung der d -Spins über die Leitungselektronen und eines negativen Terms vom direkten d - d -Austausch, welcher mit zunehmendem Abstand rasch abfällt. Der d - s -Austausch setzt das Vorhandensein einer minimalen Konzentration von Leitungselektronen voraus. Er fällt deshalb für nichtentartete Halbleiter wohl ausser Betracht. Bei einem Halbleiter (mit sehr kleiner Aktivierungsenergie) müsste sonst unterhalb einer gewissen Temperatur die Magnetisierung infolge der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration wieder verschwinden (analog der spontanen Polarisierung im Seignettesalz).

d) Double Exchange [Z 2]

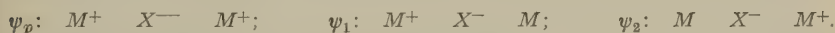
In Ionenverbindungen ist der Abstand der Kationen meist zu gross für direkte Wechselwirkung. Da die Konzentration der Leitungselektronen in den meisten Fällen zu klein ist, muss der Austausch indirekt über das Anion erfolgen. Sitzen verschiedenwertige Ionen auf kristallographisch gleichwertigen Gitterplätzen, so sind die Valenzelektronen nicht lokalisiert, sondern tauschen untereinander aus, so dass die effektive Wertigkeit auf allen Plätzen einen Mittelwert annimmt. Da die hin und her wandernden Valenzelektronen aus d -Niveaux kommen, wird dadurch die Orientierung der magnetischen Momente beeinflusst. Betrachten wir ein Anion mit zwei Nachbarkationen. Im Fall I besitzen die Zustände ψ_1



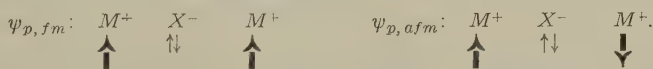
und ψ_2 gleiche Energie, nicht mehr jedoch im Fall II. Es wird deshalb im Fall I eine starke Resonanz zwischen den beiden Konfigurationen eintreten über den angeregten Zustand ψ' , d. h. der ferromagnetische Zustand wird stabilisiert. Der Austausch geschieht also durch gleichzeitigen Sprung eines d -Elektrons vom M^{2+} auf das Anion sowie eines p -Elektrons vom Anion auf das M^{3+} -Ion (Doppel-Austausch). Da dieser Übergang eines Elektrons von einem Kation zu einem Nachbarkation höherer Wertigkeit keine Aktivierungsenergie verlangt, muss die elektrische Leitfähigkeit metallischen Charakter haben. Die statistische Verteilung von M^{2+} - und M^{3+} -Ionen ergibt eine Art Störbandleitung der d -Elektronen. Das zeigt sich in der Abnahme des Widerstandes von Mischperowskiten, z. B. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ mit zunehmender Differenz der Konzentrationen der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen [J 3, V 1].

e) Superexchange [K 8, A 3, V 2]

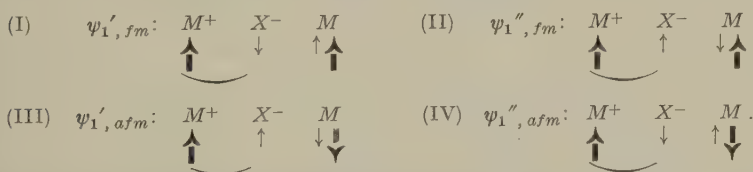
Die meisten antiferromagnetischen Substanzen sind Ionenkristalle wie MnF_2 , FeO , KNiF_3 , $\text{CuCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ usw. In einem rein polaren Kristall jedoch wäre ein indirekter Austausch überhaupt nicht möglich. Nun kommen aber in der Natur rein polare Bindungen gar nicht vor. Dem polaren Zustand ψ_p ist immer ein Anteil einer kovalenten Bindung überlagert (z. B. ψ_1 und ψ_2).



Sind die M^+ Ionen von Übergangselementen, so sind verschiedene polare Anordnungen gleicher Energie möglich:



Durch die Überlagerung der weniger polaren Zustände wird die Entartung des polaren Zustandes aufgehoben, die Energie nun abhängig von der relativen Orientierung der Spins der beiden Kationen



Welcher der vier möglichen Zustände realisiert wird, hängt ab 1. von der internen Kopplung des zusätzlichen Elektrons auf M und 2. von der Austauschkopplung des übriggebliebenen p -Elektrons des Anions mit dem Spin des andern Kations M^+ . Für die innere Kopplung gilt die

Hundsche Regel: wird das angeregte Elektron in eine weniger als halbvolle Schale eingelagert, so koppelt es parallel; es gelten also die asymmetrischen Zustände (I) und (III). Ist die d -Schale mindestens halbvoll, so wird es mit antiparallelem Spin eingebaut [(II) und (IV)]. Das Energieminimum erreicht man nach [A 3] durch antiferromagnetische Kopplung des p -Elektrons mit dem andern Kation. Sind interne und externe Kopplung gleicher Art, so tritt also Antiferromagnetismus, im andern Fall Ferromagnetismus auf. Danach erwartet man Antiferromagnetismus bei Verbindungen, deren Kationen eine mindestens halbvolle d -Schale aufweisen, Ferromagnetismus hingegen bei Verbindungen mit Mn^{3+} -, Mn^{4+} -, Cr^{2+} -, V^{2+} - ... Ionen. Magnetische Messungen zeigen, dass die Natur den Erwartungen im ersten Fall entspricht, jedoch höchstens teilweise im zweiten Fall. Das Modell ist in dieser Form also zu einfach.

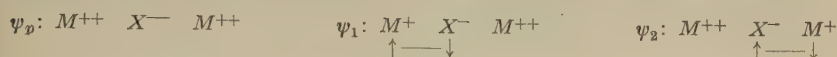
Eine Ursache für das Auftreten von Antiferromagnetismus bei Cr- und V-Verbindungen kann in der Starkaufspaltung der d -Schale liegen. Ist der Abstand zwischen halbvoller Unterschale und nächsthöherem d -Niveau gross gegenüber der Austauschenergie, so gilt die Hundsche Regel nicht mehr für die gesamte d -Schale, sondern nur noch für die Unterschale. Die Kopplung wäre in diesem Fall antiferromagnetisch (z. B. bei Cr^{3+} -Ionen in Oktaederlücken).

Nach HEIKES [H 10] sollte ferromagnetische Superexchange-Kopplung auf metallische, antiferromagnetische dagegen auf nichtmetallische Leitfähigkeit führen. Effektiv liegt beim angeregten Zustand*) bei Superexchange eine ähnliche Situation vor, wie bei den beiden Ausgangszuständen bei Double exchange. Falls die Zahl der angeregten Zustände vergleichbar ist mit der Zahl der nichtangeregten, dann muss Störbandleitung auftreten wie bei Double exchange. Falls die Zahl der angeregten Anionen aber klein ist, wirken sich diese nur wie Störstellen in einem Halbleiter aus. Immerhin dürfte es kaum möglich sein, Eigenleitung im ferromagnetischen Temperaturgebiet festzustellen, da auch die Zahl der Anregungen bei höherem Curiepunkt grösser wird.

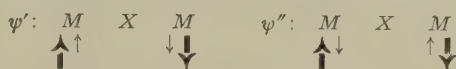
Wenn man den Übergang des p -Elektrons zum Kation als kovalente Bindung und die interne Kopplung als eine Wechselwirkung zwischen den innern d -Elektronen und dem bindenden Elektron des Kations (das in diesem Fall nicht unbedingt in ein d -Niveau eingelagert werden muss) betrachtet, so bleiben die Bindungen nach wie vor abgesättigt. Die kovalenten p -Bindungen, welche die Anionen z. B. im NaCl-Gitter betätigen können, sind ja auch nie Einfachbindungen, sondern höchstens p^3 -Halb-

*) Die Begriffe «Grundzustand» und «angeregter Zustand» sollten allerdings nicht allzu wörtlich interpretiert werden, da sie nur über die an sich willkürliche Zerlegung des Hamilton-Operators zur störungstheoretischen Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung Auskunft geben.

bindungen, welche zwischen verschiedenen Richtungen in Resonanz stehen. Der Zustand ändert also von $\psi_p + \alpha \psi_1$ in $\psi_p + \alpha \psi_2$ mit



Die Berücksichtigung von doppelt angeregten Zuständen der Form ψ' und ψ''



führt in jedem Fall auf antiferromagnetische Kopplung. ψ' entspricht auch dem Polarisierungseffekt einer kovalenten Halbbindung.

Es scheint, dass man die Kopplung mit Hilfe dieser symmetrischen Anregung in den meisten Fällen verstehen kann, wenn man bedenkt, dass eigentlich nur die Besetzung der effektiv überlappenden d -Bahn für die Art der Kopplung ausschlaggebend ist. Dies schließt die Berücksichtigung des Starkeffekts in sich ein, da die Orientierung der d -Bahnen durch das Kristallfeld bestimmt ist. Die Anregung eines p -Elektrons des Anions in eine bereits einfach besetzte d -Bahn kann man als halbkovalente Bindung [G 3] auffassen, wodurch auch der doppelt angeregte Zustand ψ'' erklärt wird. Die Kopplung ist aber nur antiferromagnetisch, wenn die Konfiguration auch bezüglich der d -Elektronen symmetrisch ist, d. h. wenn die p -Bahn des Anions auf beiden Seiten eine leere oder dann beiderseits eine halbvolle d -Bahn überlappt. Überlappt die p -Bahn links eine einfach-besetzte (z. B. d_{z^2}) und rechts eine leere d -Bahn ($d_{x^2-y^2}$), so ist die Kopplung ferromagnetisch [G 4], [W 2]. Dies ist aber nur in zwei Richtungen möglich, während sie in der dritten Achsenrichtung antiferromagnetisch sein muss. So entstehen in kubischen Kristallen mit $M(d^4)$ -Ionen antiparallel orientierte ferromagnetische Schichten. Nachgewiesen wurde diese Spinordnung bei LaMnO_3 (Perowskittyp [K 7]) und MnF_3 [W 4]; wir erwarten sie auch in KCrF_3 . Wie man sieht, zerstört diese ferromagnetische Kopplung innerhalb der Schichten den nichtmetallischen Charakter der Verbindungen keineswegs. Unmöglich ist es jedoch, mit diesem Mechanismus eine dreidimensionale ferromagnetische Ordnung zu erzielen.

Immerhin scheint die Existenz eines ferromagnetischen Halbleiters nicht zum vornherein ausgeschlossen, besonders da bisher noch nicht berücksichtigte Kopplungs-Mechanismen wirksam sein können. Ein ferromagnetischer Halbleiter müsste folgende Bedingungen erfüllen:

- a) Stöchiometrische Verbindung mit abgesättigten Valenzelektronen.
- b) Resultierende Spinmomente der magnetischen d -Elektronen alle parallel gerichtet (dadurch wird Ferrimagnetismus ausgeschlossen, welcher auf antiferromagnetischer Kopplung beruht).

c) Fehlen direkter Kation-Kation-Bindungen, sofern unbesetzte Bahnen energetisch gleichwertig sind mit besetzten Bahnen des Kations (was wahrscheinlich Voraussetzung ist für ferromagnetischen direkten Austausch).

Tabelle 6

Magnetische Daten von ferromagnetischen Verbindungen mit NiAs- und MnP-Struktur; n_f , n_p = ferromagnetische bzw. paramagnetische Magnetonenzahl

	c/a	$n_f(\mu_{\text{Bohr}})$	erw. f. HL	$n_p(\mu_{\text{Bohr}})$
CrTe	1,56	2,39 ^{a)} 2,45 ^{b)}	2 oder 4	3,99 ^{b)} 4,0 ^{c)} 4,06 ^{d)}
MnAs	1,53	3,40 ^{e)}	2 oder 4	
MnSb	1,40	3,53 ^{e)}	2 oder 4	4,10 ^{f)}
MnBi	1,42	3,52 ^{e)} 3,13 ^{g)}	2 oder 4	
MnSn	1,24	1,23 ^{e)}	3	4,55 ^{f)}
MnP		1,2 ^{h)}	2 oder 4	2,85 ⁱ⁾ 3,69 ^{k)}
MnAs				4,58 ^{f)} 4,20 ^{k)} 3,87 ^{k)}
a) [G 10, G 11] b) [L 5] c) [H 7] d) [H 5] e) [G 9] f) [S 3]				
g) [T 1] h) [G 12] i) [F 1] k) [B 2]				

Bei der Suche nach einem ferromagnetischen Halbleiter kann man wegen a) und c) jene ferromagnetischen Verbindungen gleich ausser Betracht lassen, welche in einem typischen Metallgitter kristallisieren, z. B. Mn_2Sb , FeB , Fe_4N

Nach b) muss das magnetische Moment im ferromagnetischen und paramagnetischen Temperaturgebiet der Zahl der nichtbindenden und intern nicht abgesättigten d -Elektronen entsprechen. Die Bedingung c) ist im allgemeinen schwierig zu prüfen. M - M -Bindungen bewirken fast durchwegs metallischen Charakter.

Als Folge von a) und b) scheiden auch die Verbindungen vom NiAs-Typ aus, da weder ihre Achsenverhältnisse c/a noch die gemessenen magnetischen Momente den für Halbleiter erwarteten Werten entsprechen.

Auch das magnetische Moment der im B31-Typ kristallisierenden Verbindung MnP entspricht nicht den Erwartungen ($n_f = 2 \mu_{\text{Bohr}}$ für d^2sp^3 - oder $4 \mu_{\text{Bohr}}$ für p^3 -Halbbindungen).

Das magnetische Moment von Cr_7S_8 , Fe_7S_8 und Fe_7Se_8 rührt von Ferromagnetismus her. Im Anionengrundgitter ist jede zweite Schicht der Oktaederlücken nur zu 3/4 mit Metallionen besetzt, wovon 2/3 dreiwertig sind. Die Momente der antiferromagnetisch gekoppelten Schichten heben sich somit nicht mehr auf.

Verbindungen mit Ilmenit-, Granat- und Perowskitstruktur sind Isolatoren oder Halbleiter, die nach aussen wohl ein resultierendes magnetisches Moment zeigen können, welches aber wie bei den Ferriten vom Spinelltyp durch antiferromagnetische Kopplung verschiedenwertiger

Ionen zustande kommt. Beispiele sind NiMnO_3 (Ilmenit [B 5]) und HoFeO_3 (Perowskit [B 10, B 12]).

Beim CoMnO_3 [B 11] soll das resultierende Moment vom nichtkompensierten Bahnmoment herrühren (orbital ferrimagnetism), da sich die Spins der Co^{2+} - und der Mn^{4+} -Ionen aufheben.

Die überwiegende Mehrzahl der bekannten magnetischen Verbindungen scheidet also schon nach kurzer Betrachtung aus. In der Literatur findet man Angaben über sogenannten Ferromagnetismus folgender sicher nichtmetallischer Verbindungen:



Obwohl im Fall des K_2S_3 die Aussagen über die angebliche Umwandlung von Diamagnetismus in Ferromagnetismus bei -50°C [K 5] von den Verfassern selbst widerrufen wurden [K 6], wird diese Verbindung noch immer in Büchern und zusammenfassenden Artikeln über Ferromagnetismus angeführt.

Der Curiepunkt von AgF_2 sollte nach [G 8] bei ungefähr -110°C liegen. Wir konnten jedoch an AgF_2 selbst in flüssiger Luft kein Anzeichen von Ferromagnetismus feststellen. Die viel zu kleine Magnetisierung (auch im paramagnetischen Gebiet) bestätigt die Auffassung, dass es sich bei jener Substanz um nicht völlig kompensierten Antiferromagnetismus der nichtstöchiometrischen Verbindung gehandelt haben dürfte (vgl. [D 4]).

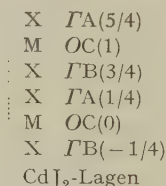
Der sehr schwache Magnetismus [H 15, M 4] des $\gamma\text{-FeO(OH)}$ dürfte vom ferrimagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ herrühren, in welches es sich mit der Zeit umwandelt. Durch Superexchange ist beim Fe^{3+} -Ion nur Antiferromagnetismus möglich.

DZYALOSHINSKY [D 3], [D 4] zeigte, dass schwacher Ferrimagnetismus auftreten kann in antiferromagnetischen Kristallen, bei welchen eine Abweichung der exakten Antiparallelstellung der Spins ein resultierendes Moment liefert, ohne aber die Gittersymmetrie zu stören. Damit konnte er das unterschiedliche magnetische Verhalten isomorpher Verbindungen auf die verschiedene Anordnung und Orientierung der Spins zurückführen, so z. B. beim rein antiferromagnetischen FeCO_3 und bei den schwach ferrimagnetischen MnCO_3 und CoCO_3 . Gleiche Struktur besitzt auch NiCO_3 , dessen Sättigungsmoment (das bei 25 kOe noch nicht erreicht wird) beträchtlich grösser ist, zirka 30% des für ferromagnetische Kopplung erwarteten Wertes.

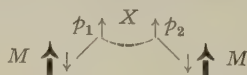
DZYALOSHINSKY-Ferrimagnetismus kann ebenfalls in Verbindungen mit Rutilstuktur [D 3] auftreten, wodurch sich das magnetische Verhalten von NiF_2 [S 9] erklären lässt. Auch der Ferrimagnetismus des NaNiF_3 [R 4] hängt mit der Gittersymmetrie und der Spinordnung zusammen. Während das rein kubische KNiF_3 (Perowskittyp) antiferro-

magnetisch ist, benehmen sich die leicht rhombisch verzerrten Doppelfluoride NaNiF_3 und NH_4NiF_3 unterhalb der Néeltemperatur wie Ferromagnetika (grosse feldabhängige Suszeptibilitätswerte). Dieses Verhalten rührt nicht von Verunreinigungen oder einer Abweichung von der Stöchiometrie her [W. RÜDORFF, priv. Mitt.]. Die Extrapolation der Curie-Weiss-Geraden (von welcher die Messwerte erst kurz vor dem Néelpunkt abweichen) ergibt bei NaNiF_3 einen grossen negativen Wert für Θ_p . Eine ferromagnetische Kopplung durch Superexchange wäre auch theoretisch unmöglich, da die d -Schale des Ni^{++} mehr als halb gefüllt ist.

Dihalogenide von Mn, Fe, Co und Ni kristallisieren in einem kubischen (CdCl_2 -Typ) oder hexagonalen Schichtgitter (CdJ_2 -Typ). Obwohl χ das Curie-Weiss-Gesetz bei einigen mit einem positiven Θ_p befolgt und unterhalb der Ordnungstemperatur Feldabhängigkeit von χ beobachtet wurde [L 3], sind diese Verbindungen alle antiferromagnetisch. Sie sind wie alle Übergangselementverbindungen mit Schichtstruktur aufgebaut aus antiparallel gekoppelten ferromagnetischen Schichten. Bei einigen dieser Salze, so bei den Chloriden und Bromiden [W 3], konnte durch Neutronenbeugung die Spinorientierung bestimmt werden. Die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Schichten wird durch zwei Anionen vermittelt, was erklären mag, weshalb diese Wechselwirkung schwächer ist als jene innerhalb der Schichten. Die Parallelstellung der Spins innerhalb der hexagonalen Schichten kann durch Superexchange nach ANDERSON aus zwei Gründen nicht erklärt werden. Die in Betracht fallenden Ionen besitzen mindestens halbvolle d -Schale und sollten deshalb antiferromagnetisch koppeln. Ausserdem verschwindet die Kopplung durch Superexchange, wenn der Winkel $M-X-M$ 90° wird. Das Fehlen freier Elektronen schliesst auch eine indirekte Kopplung via Leitungselektronen aus.



Eine indirekte Kopplung der Kationenspins könnte aber zustande kommen durch überlagerte kovalente Bindung (oder gleichzeitige Anregung beider Kationen) und Hundsche Kopplung der Spins der p -Elektronen verschiedener Bahnen des Anions. Diese Wechselwirkung führt immer auf ferromagnetische Ausrichtung und sollte mit abnehmender Elektro-negativitätsdifferenz, jedoch auch mit abnehmender Hauptquantenzahl der p -Elektronen des Anions stärker werden.



Viele der Pseudo-Ferromagnetika besitzen eine solche Schichtstruktur, so auch KCrS_2 . Nach [R 6] befolgt KCrS_2 das Curie-Weiss-Gesetz mit $\Theta_p = 116^\circ \text{K}$ und $n \approx 4,0 \mu_{\text{Bohr}}$. In flüssiger Luft soll es ferromagnetisch sein. Das hexagonale Gitter vom NaHF_2 -Typ ist aufgebaut aus Schichten in der Reihenfolge Cr-S-K-S-Cr-S- ... (deformierte kKP von S-Ionen, $c = 4 c_0$, vgl. Seite 620).

Zwei Chromschichten werden also durch zwei Schwefel- und eine Kaliumschicht voneinander getrennt. Innerhalb der Cr-Schicht müssen die Momente ferromagnetisch geordnet sein; das erklärt den positiven Wert von Θ_p . Die Kopplung der Schichten untereinander dürfte antiferromagnetisch und äusserst schwach sein. Die Art dieser Wechselwirkung ist unklar. Für die Kopplung innerhalb der Schicht machten die Autoren direkten Austausch verantwortlich und interpretierten die Abhängigkeit des paramagnetischen Curiepunktes vom Cr-Cr-Abstand im Sinne einer Bethekurve. Die Funktion $\Theta_p(d_{\text{Cr-Cr}})$ würde jedoch bei ca. $3,50 \text{ \AA}$ ihr Vorzeichen wechseln. Isomorphe Verbindungen mit kürzerem Cr-Cr-Abstand sollten danach antiferromagnetisch geordnete Schichten aufweisen, was bei einer hexagonalen Schicht geometrisch unmöglich ist. So wird bei den Alkalichromiten nur die Stärke, nicht jedoch die Art der magnetischen Kopplung ändern.

Der Magnetismus des KCrS_2 kann seine Ursache haben in einer Abweichung von der Stöchiometrie (es sind Mischkristalle $\text{KCrS}_{2-x}\text{Cr}_2\text{S}_3$ möglich) oder einem fast völligen Fehlen der Kopplung zwischen den einzelnen Schichten.

In diesen Zusammenhang gehören auch die Alkaliferrite (MFeO_2 ; $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), welche nach HILPERT [H 12] schwachen Ferromagnetismus zeigen sollen. Die Néelpunkte dieser Verbindungen müssen zwischen 90° und 300°K liegen. Die Grösse des magnetischen Moments (NaFeO_2 z. B. ergab $40/_{00}$ der Magnetisierung von Eisen) beweist, dass es sich um antiferromagnetische Kristalle handelt, bei denen unterhalb des Néelpunktes infolge nichtvollständiger Kompensation der Spins der Untergitter ein schwacher Ferrimagnetismus entsteht.

Ein weiterer Pseudo-Ferromagnet ist CrF_3 . Diese Verbindung kristallisiert im ReO_3 -Typ, der aus dem Perowskittyp durch Entfernen des Ca entsteht. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität χ ist oberhalb 70°K der eines typischen Antiferromagneten ($\Theta_p = -120^\circ$ [K 3], bzw. -133° [B 6] und $n = 3,89 \mu_{\text{Bohr}}$). Bei 63°K wird die Substanz scheinbar ferromagnetisch, d. h. χ wächst sehr stark und wird H-abhängig. Die Magnetisierung entsteht auch hier wieder durch unvollständige Kompensation der Momente der einzelnen Chromschichten oder die Existenz von Cr^{2+} -Ionen. Die antiferromagnetische Spinordnung wurde von [W 4] bestimmt (ferromagnetische Schichten in $\{111\}$).

Der von BERTHIER (zitiert in [S 2]) festgestellte Ferromagnetismus des NaFeS_2 dürfte von einem Zersetzungsprodukt herrühren. Das von uns durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 , Eisen- und Schwefelpulver hergestellte NaFeS_2 zeigte bis 90°K keinen Ferromagnetismus; jedoch deu-

Tabelle 7
Verbindungen mit NaHF_2 -Struktur

	Cr-Cr (\AA)	Θ_p ($^\circ\text{K}$)
NaCrS_2	3,53	+ 37 ^a)
KCrS_2	3,62	+ 116 ^a)
KCrSe_2	3,71	\approx + 70 ^b)
LiCrO_2	2,88	
NaCrO_2	2,96	
CuCrO_2	2,97	
AgCrO_2	2,94	
NaFeO_2	3,02	
CuFeO_2	3,03	
AgFeO_2		
a) [R 6] b) [R 5]		

tete die Krümmung der beobachteten $1/\chi$ - T -Kurve auf überlagerten Ferrimagnetismus hin.

KFeS_2 , nach demselben Verfahren hergestellt, ist wesentlich beständiger. Die Struktur der nadelförmigen Kristalle lässt sich beschreiben als kKP von S-Ionen, in welche K-Ionen und Fe-Ionen kettenförmig in Tetraederlücken längs der c -Achse eingelagert sind ($\text{Fe-Fe} \approx 2,7 \text{\AA}$). KFeS_2 zeigt keine Spur von Ferromagnetismus und befolgt das Curie-Weiss-Gesetz mit einem negativen Wert für Θ_p .

CoS_2

Das im Pyritgitter kristallisierende CoS_2 wird unterhalb 110°K [N 1, B 4] ferromagnetisch. Die Sättigungsmagnetisierung entspricht einer Magnetonenzahl $n_f = 0,84 \mu_{\text{Bohr}}$ [N 1]. Oberhalb des Curiepunkts befolgt χ das Curie-Weiss-Gesetz mit $\Theta_p = + 161^\circ$ [N 1], bzw. $+ 150^\circ$ [H 4] und $n_p = 1,85 \mu_{\text{Bohr}}$ [N 1], bzw. $1,99 \mu_{\text{Bohr}}$ [H 4]. Für einen ferromagnetischen Halbleiter erwarten wir $n_f = 1 \mu_{\text{Bohr}}$, $n_p = 1,73 \mu_{\text{Bohr}}$ (falls das Bahnmoment unterdrückt ist). Auf Grund der magnetischen Daten sind zwei verschiedene Elektronenkonfigurationen möglich: $3d\epsilon^6 3d\gamma^1$ (und $4s4p^3 4d^2$ -Bindung) und $3d\epsilon^6 4d^1$ (mit $3d^2 4s4p^3$ -Bindung). Während im ersten Fall Halbleitung nicht zum vornherein ausgeschlossen ist, bestimmt sich im 2. Fall das $4d$ -Elektron wie ein überzähliges ungebun-

denes Valenzelektron (da seine Energie praktisch übereinstimmt mit derjenigen der Valenzelektronen). Die unvollständige Absättigung der äusseren Elektronen hätte metallische Leitfähigkeit zur Folge, unabhängig von der Art der magnetischen Kopplung.

Da immerhin eine gewisse Chance bestand, dass CoS_2 ein Halbleiter sei, versuchten wir seinen Leitungscharakter experimentell zu bestimmen. Die Schwierigkeit liegt nur in der Probenherstellung. Wie die meisten Verbindungen vom Typ C2 und C18 schmilzt CoS_2 nicht unzersetzt. Man muss CoS_2 daher chemisch oder durch Sintern unterhalb der Zersetzungstemperatur herstellen. Wir pressten ein inniges Gemisch von Co- und S-Pulver mit 5 t zu Zylindern von 9 mm Durchmesser, welche in evakuierten Quarzglasröhrchen während 2÷8 Wochen zwischen 500° und 700°C gesintert wurden. Die so erhaltenen teilweise stark porösen Proben zeigten jedoch bis 550°C kein Halbleiterverhalten. An der Luft wandelt sich die Verbindung langsam um, wodurch der Widerstand stark erhöht wird.

Eine Probe $(\text{Co}_{0,25} \text{Ni}_{0,75})\text{S}_2$ wurde oberhalb 180°C halbleitend, während an $(\text{Co}_{0,5} \text{Ni}_{0,5})\text{S}_2$ keine Halbleitung festgestellt werden konnte.

Man darf aus diesen Versuchen jedoch noch nicht unbedingt auf den metallischen Charakter des reinen, stöchiometrischen CoS_2 -Kristalls schliessen. Auffallend ist allerdings, dass es uns auch bei den isoelektronischen (aber nicht ferromagnetischen) Verbindungen NiPS , NiAsS , NiSbS und CoSe_2 bisher nicht gelang, halbleitende Proben herzustellen. Ob das metallische Verhalten der Leitfähigkeit eine Folge der Elektronenkonfiguration des Kations ist oder nur durch Verunreinigungen und Abweichung von der Stöchiometrie bedingt ist, kann experimentell erst sicher entschieden werden, wenn reine Einkristalle vorliegen.

CrO_2

CrO_2 ist unterhalb 120°C ferromagnetisch [$\theta_f = 115^\circ\text{C}$ [A 4], 116°C [M 3], 121°C [G 13]]. Es wird üblicherweise hergestellt durch Zersetzung von CrO_2Cl_2 bei 360°C. Nach dieser Methode erhält man ferromagnetische Schichten CrO_x , welche jedoch höchstens 80% CrO_2 enthalten. Eine Trennung des CrO_2 vom antiferromagnetischen Cr_2O_3 ist nicht möglich. Sowohl die Struktur [M 3, G 13] wie auch die Sättigungsmagnetisierung [G 13, M 3] wurden an solchen Gemischen bestimmt. Pulveraufnahmen unserer Schichten zeigten die Linien der Rutilstruktur und schwächere Linien des Cr_2O_3 , daneben aber noch zwei, drei Linien, welche sich nicht zuordnen liessen. ARIYA und Mitarbeitern [A 4] gelang es, durch Zersetzung von CrO_3 bei 450°C und 200 Atm. Druck $\text{CrO}_{1,98}$ herzustellen. Ihre Pulveraufnahmen ergaben eine doppelt so grosse Elementarzelle, wie bei VO_2 ($a = 4,394 \text{ \AA}$, $c = 5,77 \text{ \AA}$ nach [A 4], während nach [G 2] $a = 4,41 \text{ \AA}$, $c = 2,91 \text{ \AA}$ und nach [M 3] $a = 4,41 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$).

Das von GUILLAUD [G 13] an Pulver mit 50% CrO_2 gemessene Sättigungsmoment ($n_f = 2,07 \mu_{\text{Bohr}}$) stimmt mit dem für ein Nichtmetall erwarteten Wert überraschend gut überein. Das paramagnetische Moment ergab sich bei $\text{CrO}_{1,98}$ [A 4] zu $n_p = 2,55 \mu_{\text{Bohr}}$ (erwartet $2,83 \mu_{\text{Bohr}}$).

Vernachlässigen wir die Verzerrungen und rechnen wir mit dem idealisierten Rutilgitter, so bilden die Chromionen ein raumzentriertes tetra-

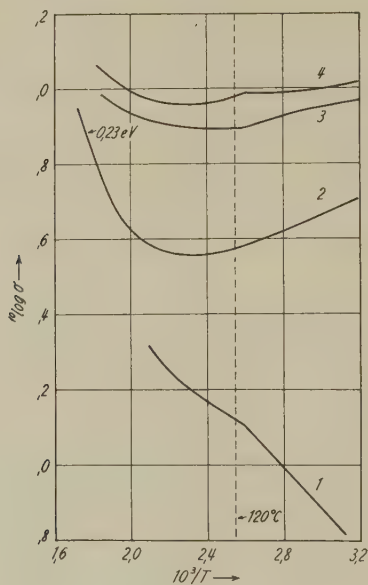


Fig. 8

Elektrische Leitfähigkeit von Cr_2O_3 - CrO_2 -Schichten.
Zunehmender CrO_2 -Gehalt in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4
(σ in willkürlichen Einheiten, T in $^\circ\text{K}$)

gonales Gitter. Während beim MnO_2 mit halbvoller $d\varepsilon$ -Schale Antiferromagnetismus auftreten muss, erlaubt die Besetzung der $d\varepsilon$ -Schale mit 2 Elektronen beim CrO_2 ferromagnetische Kopplung durch Superexchange nach [A 3, V 2]. Der Winkel $\text{Cr}(000)\text{-O-Cr}(1/2\ 1/2\ 1/2)$ beträgt 129° , der Winkel $\text{Cr}(000)\text{-O-Cr}(001)$ 102° . Die indirekte Kopplung in Richtung der c -Achse dürfte somit äusserst gering sein (durch die gleiche p -Bahn). Hingegen beträgt der Cr-Cr-Abstand längs der c -Achse nur $2,91 \text{ \AA}$, so dass auch direkter Austausch möglich ist.

In älteren Arbeiten figuriert Cr_5O_9 als Halbleiter. Aus den Widerstandsmessungen von SACHSE [S 1] lässt sich eine Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 0,5 \text{ eV}$ ermitteln. Allerdings ergeben seine Messungen keine Unstetigkeit am Curiepunkt; denn ausser einer Modifikation des Streugesetzes (Ände-

rung der Beweglichkeit) erwarten wir beim Curiepunkt auch eine Änderung der Aktivierungsenergie, da im paramagnetischen Temperaturgebiet der Einfluss der spontanen Magnetisierung auf die Bänderstruktur wegfällt.

Eigene Leitfähigkeitsmessungen an CrO_x -Schichten mit $30 \div 80\%$ CrO_2 ergaben z. T. Kurven ähnlich derjenigen von [S 1], daneben aber auch solche, die beim Curiepunkt eine Unstetigkeit des Temperaturkoeffizienten zeigen (Fig. 8).

† Leider sind die experimentellen Resultate bis jetzt zu wenig eindeutig, um sichere Schlüsse zuzulassen. Immerhin schliessen sie Halbleitung bei reinem CrO_2 nicht aus.

Schlussbemerkungen

Heute konzentriert sich das Interesse in zunehmendem Masse auf Halbleiter mit besonderen Eigenschaften, wie Photoleiter, Phosphore, ferromagnetische Isolatoren, ferroelektrische und gleichzeitig ferrimagnetische Halbleiter, durchsichtige Ferrimagnetika (Granate) usw. Da Halbleiter in manchen Beziehungen «durchsichtiger» sind als Metalle, scheint es aussichtsreich, z. B. magnetische Wechselwirkungen an antiferromagnetischen, ferrimagnetischen oder (falls solche existieren) ferromagnetischen Halbleitern zu studieren. Tatsächlich hat man in den letzten Jahren auf diesem Gebiet beträchtliche Fortschritte gemacht. Bis jetzt wurde allerdings noch kein ferromagnetischer Halbleiter gefunden, obwohl schon Theorien für die Leitfähigkeit auf Grund verschiedener Modelle ausgearbeitet wurden [M 5, H 14, I 1]. Sicher ist, dass ferromagnetischer Superexchange und Halbleitung sich nicht ausschliessen (MnF_3). Durch indirekten Austausch können jedoch nur ferromagnetische Schichten gebildet werden; senkrecht zu diesen Schichten wirkt die indirekte Kopplung immer antiferromagnetisch.

In Kristallen, bei welchen die 3. Achsenrichtung nicht gleichwertig ist, könnte möglicherweise durch einen andern Kopplungsmechanismus Parallelorientierung der ferromagnetischen Ebenen erreicht werden.

Halbleiter zeichnen sich gegenüber den Metallen durch die starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration aus. Ferromagnetische Halbleiter wären deshalb vorzüglich geeignet zum Studium des Zusammenhangs zwischen Magnetismus und Leitungselektronen. Eine starke Temperaturabhängigkeit ist bei ferri- und ferromagnetischen Halbleitern für die ordentlichen wie auch für die ausserordentlichen Koeffizienten der galvanomagnetischen und magnetooptischen Effekte (vgl. [B 14]) zu erwarten. Während an ferromagnetischen Metallen die Karplus-Luttinger-Beziehung [K 2] zwischen ausserordentlichem Hall-Koeffizienten und spezifischem elektrischem Widerstand mehrfach ge-

prüft wurde, liegen noch keine solchen Messungen an ferrimagnetischen Nichtmetallen vor.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. BUSCH, auch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfe herzlich zu danken. Ferner danke ich dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik für die Gewährung finanzieller Mittel.

Literaturverzeichnis

- [A 1] N. CH. ABRIKOSSOV und W. F. BANKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 108, 627 (1956). – [A 2] N. CH. ABRIKOSSOV, Isv. Akad. Nauk, Ser. fis. 21, 141 (1957). – [A 3] P. W. ANDERSON, Phys. Rev. 79, 350 (1950). – [A 4] S. M. ARIYA, S. A. SCHTSCHUKAREV und W. B. GLUSCHKOWA, Shur. obschtsch. chim. 23, 1241 (1953).
- [B 1] J. J. BANEWICZ und R. LINDSAY, Phys. Rev. 104, 318 (1956). – [B 2] L. F. BATES, Phil. Mag. 8, 714 (1929). – [B 3] R. BENOIT, Compt. rend. 234, 2174 (1952). – [B 4] R. BENOIT, J. chim. phys. 52, 119 (1955). – [B 5] E. F. BERTAUT und F. FORRAT, J. Appl. Phys. 29, 247 (1958). – [B 6] H. BIZETTE und B. TSAÏ, Compt. rend. 211, 252 (1940). – [B 7] H. BIZETTE und B. TSAÏ, Compt. rend. 241, 546 (1955). – [B 8] F. BLOCH, Z. Phys. 57, 545 (1929). – [B 9] F. BØHM, F. GRØNVOLD, H. HARALDSEN und H. PRYDZ, Acta chem. Scand. 9, 1510 (1955). – [B 10] R. M. BOZORTH, V. KRAMER und J. P. REMEIKI, Phys. Rev. Letters 1, 3 (1958). – [B 11] R. M. BOZORTH und D. E. WALSH, J. Phys. Chem. Solids 5, 299 (1958). – [B 12] R. M. BOZORTH, H. J. WILLIAMS und D. E. WALSH, Phys. Rev. 103, 572 (1956). – [B 13] G. BUSCH und F. HULLIGER, Helv. Phys. Acta 31, 301 (1958). – [B 14] G. BUSCH, F. HULLIGER und R. JAGGI, Helv. Phys. Acta 31, 3 (1958).
- [C 1] S. CHIBA, J. Phys. Soc. Japan 10, 837 (1955). – [C 2] L. CORLISS, N. ELLIOT und J. HASTINGS, Phys. Rev. 104, 924 (1956).
- [D 1] W. J. DE HAAS, B. H. SCHULTZ und J. KOOLHAAS, Physica 7, 57 (1940). – [D 2] L. D. DUDKIN, Shur. tech. fis. 28, 240 (1958). – [D 3] I. E. DZIALOSHINSKY, Shur. exp. teor. fis. 33, 1454 (1957). – [D 4] I. E. DZIALOSHINSKY, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).
- [E 1] N. ELLIOTT, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1958 (1937).
- [F 1] G. FOËX, Bull. Soc. chim. France 1949, D 157. – [F 2] G. FOËX, Helv. Phys. Acta 26, 199 (1953). – [F 3] G. FOËX und M. GRAFF, Compt. rend. 209, 160 (1939).
- [G 1] F. M. GALPERIN und T. M. PEREKALINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 69, 19 (1949). – [G 2] O. GLEMSE, U. HAUSCHILD und F. TRÜPEL, Z. anorg. allg. Chem. 277, 113 (1954). – [G 3] J. B. GOODENOUGH, Phys. Rev. 100, 564 (1955). – [G 4] J. B. GOODENOUGH, Quart. Progr. Rep., Solid State Res., Lincoln Lab. MIT, 1. Aug. 1958, 67. – [G 5] W. GORDY und W. J. O. THOMAS, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956). – [G 6] N. P. GRASHDANKINA und I. G. FAKIDOV, Isv. Akad. Nauk, Ser. fis. 21, 1116 (1957). – [G 7] F. GRØNVOLD und E. JACOBSEN, Acta Chem. Scand. 10, 1440 (1956). – [G 8] E. GRUNER und W. KLEMM, Naturwiss. 25, 59 (1937). – [G 9] CH. GUILLAUD, Diss. Strasbourg 1943. – [G 10] CH. GUILLAUD, Compt. rend. 222, 1224 (1946). – [G 11] CH. GUILLAUD und S. BARBEZAT, Compt. rend. 222, 386 (1946). – [G 12] CH. GUILLAUD und H. CREVEAUX, Compt. rend. 224, 266 (1947). – [G 13] CH. GUILLAUD, A. MICHEL und J. BENARD, Compt. rend. 219, 58 (1944).
- [H 1] H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. 246, 169, 195 (1941). – [H 2] H. HARALDSEN, F. GRØNVOLD und T. HURLEN, Z. anorg. allg. Chem. 283, 143 (1956). – [H 3] H. HARALDSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 220, 183 (1934). – [H 4] H. HARALDSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 223, 409 (1935). –

[H 5] H. HARALDSEN und E. KOWALSKI, *Z. anorg. allg. Chem.* **224**, 329 (1935). – [H 6] H. HARALDSEN und F. MEHMED, *Z. anorg. allg. Chem.* **239**, 369 (1938). – [H 7] H. HARALDSEN und A. NEUBER, *Z. anorg. allg. Chem.* **234**, 353 (1937). – [H 8] H. HARALDSEN, R. ROSENQVIST, *Kjemi Bergvesen Met.* **3**, 81 (1941). – [H 9] H. HARTMANN, *Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage*, Springer-Verlag 1954. – [H 10] R. R. HEIKES, *Phys. Rev.* **99**, 1232 (1955). – [H 11] T. HIHARA, M. MURAKAMI und E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 743 (1957). – [H 12] S. HILPERT, A. WILLE und A. LINDNER, *Z. phys. Chem. B* **18**, 291 (1932). – [H 13] E. HIRAHARA und M. MURAKAMI, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 281 (1958). – [H 14] T. HIRONE und S. MIYAHARA, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **24**, 560 (1942); *Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ.* **4 A**, 369 (1952). – [H 15] L. J. E. HOFFER und S. WELLER, *Science* **106**, 470 (1947).

[I 1] JU. P. IRCHIN und E. A. TUROV, *Fis. Met. Metalloved.* **4**, 9 (1957).

[J 1] L. C. JACKSON, *Nature* **123**, 279 (1929). – [J 2] F. JELLINEK, *Acta Cryst.* **11**, 620 (1957). – [J 3] G. H. JONKER und J. H. VAN SANTEN, *Physica* **16**, 337 (1950).

[K 1] T. KAMAGAICHI, T. HIHARA, H. TAZAKI und E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 606 (1956). – [K 2] R. KARPLUS und J. M. LUTTINGER, *Phys. Rev.* **95**, 1154 (1954). – [K 3] W. KLEMM und E. KROSE, *Z. anorg. allg. Chem.* **253**, 226 (1947). – [K 4] W. KLEMM und W. SCHÜTH, *Z. anorg. allg. Chem.* **210**, 33 (1933). – [K 5] W. KLEMM und H. SODOMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **225**, 273 (1935). – [K 6] W. KLEMM, H. SODOMANN und P. LANGMESSER, *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 281 (1939). – [K 7] W. C. KOEHLER und E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957). – [K 8] H. KRAMERS, *Physica* **7**, 182 (1934). – [K 9] O. KUBASCHESKI und E. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, 3rd ed., Pergamon Press 1958.

[L 1] F. LAVES, *Naturwiss.* **29**, 244 (1941). – [L 2] F. LAVES und H. J. WALLBAUM, *Z. angew. Mineral.* **4**, 17 (1943). – [L 3] J. W. LEECH und A. J. MANUEL, *Proc. Phys. Soc.* **69 B**, 210 (1956). – [L 4] F. K. LOTGERING, *Philips Res. Rep.* **2**, 337 (1956). – [L 5] F. K. LOTGERING und E. W. GORTER, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 238 (1957).

[M 1] A. MAGNELI und G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378 (1955). – [M 2] B. T. MATTHIAS, E. CORENZWIT und C. E. MILLER, *Phys. Rev.* **93**, 1415 (1954). – [M 3] A. MICHEL und J. BENARD, *Bull. Soc. chim. France* **70**, 315 (1943). – [M 4] A. MICHEL und M. GALLISSOT, *Compt. rend.* **206**, 1252 (1938). – [M 5] S. MIYAHARA, *Phys. Rev.* **55**, 105 (1939); *Z. Phys.* **113**, 247 (1939). – [M 6] E. MOOSER und W. B. PEARSON, *J. Electronics* **1**, 629 (1956).

[N 1] L. NEEL und R. BENOIT, *Compt. rend.* **237**, 444 (1953).

[P 1] W. PALMER, *J. Appl. Phys.* **25**, 125 (1954). – [P 2] L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947); *Proc. Roy. Soc.* **196**, 343 (1949); *Proc. Nat. Acad. Sci.* **36**, 533 (1950). – [P 3] L. PAULING und A. M. SOLDATE, *Acta Cryst.* **1**, 212 (1948).

[R 1] P. R. RAY und D. N. SEN, *J. Indian Chem. Soc.* **25**, 209 (1948). – [R 2] D. A. ROBINS, *Phil. Mag.* **3**, 313 (1958). – [R 3] T. ROSENQVIST, *Acta Met.* **1**, 761 (1953). – [R 4] W. RÜDORFF und J. KÄNDLER, *Naturwiss.* **44**, 418 (1957). – [R 5] W. RÜDORFF, W. R. RUSTON und A. SCHERHAUFER, *Acta Cryst.* **1**, 196 (1948). – [R 6] W. RÜDORFF und K. STEGEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 376 (1943).

[S 1] H. SACHSE, *Z. Phys.* **70**, 539 (1931). – [S 2] R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **138**, 299 (1869). – [S 3] A. SERRES, *J. phys. Radium* **8**, 146 (1947). – [S 4] A. SERRES, *J. phys. Radium* **14**, 689 (1953). – [S 5] V. P. SHUSE und A. R. REGEL, *Shur. tech. fis.* **25**, 978 (1955). – [S 6] A. I. SNOW, *Phys. Rev.* **85**, 365 (1952); *Revs. Mod. Phys.* **25**, 127 (1953). – [S 7] I. L. SOKOL'SKAJA, *Soviet Phys. Tech. Phys.* **2**, 108 (1957). – [S 8] C. F. SQUIRE, *Phys. Rev.* **56**, 961 (1939). – [S 9] J. W. STOUT und L. M. MATARRESE, *Phys. Rev.* **94**, 1792 (1954).

[T 1] K. THIELMANN, *Ann. Phys.* **37**, 41 (1940). – [T 2] I. TSUBOKAWA, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 1432 (1958).

[U 1] E. UCHIDA, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 517 (1955); **11**, 465 (1956). – [U 2] E. UCHIDA und H. KONDOH, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 357 (1955). – [U 3] E. UCHIDA und H. KONDOH, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 21 (1956). – [U 4] E. UCHIDA, H. KONDOH und N. FUKUOKA, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 27 (1956).

[V 1] J. H. VAN SANTEN und G. H. JONKER, *Physica* **16**, 599 (1950). – [V 2] J. H. VAN VLECK, *J. phys. Radium* **12**, 262 (1951).

[W 1] B. T. M. WILLIS, *Acta Cryst.* **6**, 425 (1953). – [W 2] E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.* **110**, 1205 (1958). – [W 3] E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER und M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.* **110**, 638 (1958). – [W 4] E. O. WOLLAN, H. R. CHILD, W. C. KOEHLER und M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.* **112**, 1132 (1958).

[Z 1] C. ZENER, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951); **83**, 299 (1951). – [Z 2] C. ZENER, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

A CdS Analog Triode

by W. Ruppel

Laboratories RCA Ltd., Zurich, Switzerland

(21. XII. 1959)

Attempts to design a solid state triode that operates in close analogy to the vacuum triode date well back in the history of solid state physics¹⁾. The closest approach have been the unipolar transistor and the proposed analog transistor. The analog transistor in the originally proposed form²⁾ has not, to the writer's knowledge, ever been realized. It is the purpose of this letter to describe an analog triode which makes use of the modulation of a space-charge-limited current through an insulator precisely analogous to the modulation of a space-charge-limited current in a vacuum triode.

SMITH and ROSE³⁾ have demonstrated space-charge-limited current flow in CdS analogous to that in a vacuum tube when an indium or gallium electrode was used as electron emitting cathode. To obtain an analog triode an electron retaining (blocking) control grid electrode is necessary by which the electron space charge and with it the space-charge-limited current is modulated. Tellurium was found to be a suitable material to form a blocking control grid.

The CdS analog triode is shown in Fig. 1. An indium cathode and a tellurium grid and anode are evaporated onto a 10 micron thick CdS single crystal. The choice of the anode material is not critical and tellurium was used for convenience of application. The contact area of each of these electrodes is about 1 mm². The contact geometry is not optimized since only a demonstration of the operation of the device was aimed.

The dark resistivity of the CdS crystal when measured at very low voltages where the current flow is due to carriers thermally generated in the volume of the crystal exceeds 10¹² ohm.cms. At larger voltage when biased as indicated in Fig. 1 a large electron current due to excess electrons injected from the indium cathode is drawn between cathode and anode as observed by SMITH and ROSE³⁾. The current is limited only by

the injected negative space charge built up in the crystal. When a negative bias is applied to the grid the negative space charge barrier is enhanced and the anode current flow is accordingly reduced.

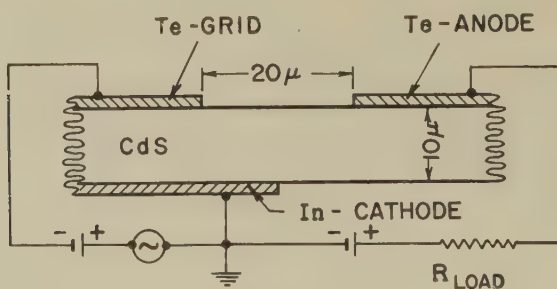


Fig. 1

Cross section through CdS analog triode with basic circuit connections

In Fig. 2 the dc - output characteristics are given. The input dc - grid resistance is larger than 10^{11} ohms; the input capacitance is about $10 \mu\text{f}$. While the voltage amplification is about unity, current and power amplification are in the order of 10^4 to 10^5 .

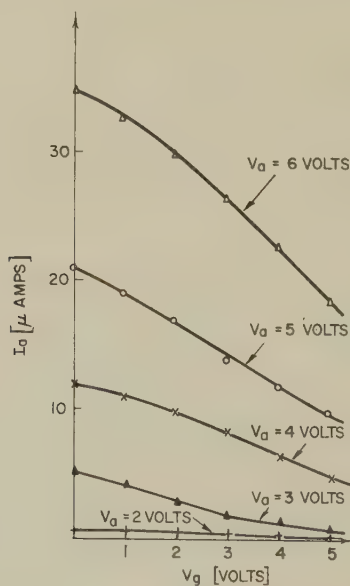


Fig. 2

Anode current I_a as a function of grid voltage V_g for several anode voltages V_a

The ac - performance is shown in Fig. 3. The upper frequency limitation is probably due to trapping of the modulated space charge but the precise mechanism is not clear. The enhanced response at 1000 c/s is

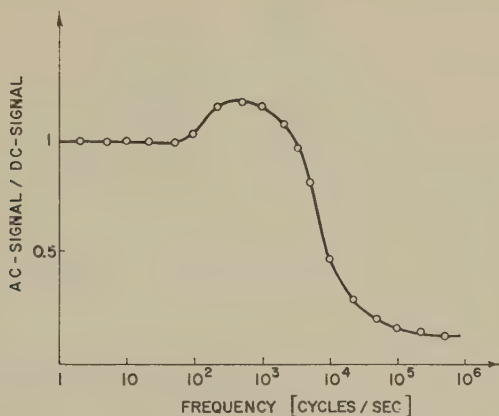


Fig. 3

Ratio of ac to dc - output signal as a function of frequency at $V_a = 6$ volts, $V_g = 3$ volts, $\Delta V_g = \pm 1$ volt

accounted for by a transient overshoot of about a millisecond in the change of the anode current when a negative step voltage is applied to the grid.

In a vacuum tube the movement of positive ions adds only little to the space-charge-limited current. In an insulator by simultaneous injection of electrons from the cathode and holes from the anode a two-carrier space-charge-limited current far in excess to the one-carrier current can be drawn⁴⁾ thus leading to a great enhancement of the anode current and probably resulting in a major improvement of the performance of the device.

A detailed paper is in press in the RCA Review.

References

- ¹⁾ E. g. O. HEIL, British Patent 439,457 (1935); R. HILSCH and R. W. POHL, Z. Phys. 111, 399 (1938).
- ²⁾ W. SHOCKLEY, Proc. IRE 40, 1365 (1952).
- ³⁾ R. W. SMITH and A. ROSE, Phys. Rev. 97, 1531 (1955).
- ⁴⁾ R. H. PARMENTER and W. RUPPEL, J. Appl. Phys. 30, 1548 (1959).

Corrigenda Helvetica Physica Acta Vol. XXXII/5, p. 377 ff.

**Gammawinkelverteilungen bei elektrischer Anregung
deformierter ug-Kerne**

Tabelle II, Seite 380: Beim Isotop Eu^{151} müssen die Konversionskoeffizienten für den 194 KeV-Übergang mit denjenigen des 110 KeV-Übergangs vertauscht werden.

Tabelle X, Seite 404: Beim Isotop Eu^{151} (194 KeV-Übergang; $i = 1$) müssen die Angaben in Kolonnen 4 und 6: $\varepsilon \cdot B(E2)_{\text{ex}} = 0,020$ und $B(E2)_{\text{ex}} = 0,042$ ersetzt werden durch: $\varepsilon \cdot B(E2)_{\text{ex}} = 0,20$ und $B(E2)_{\text{ex}} = 0,15$.

Seite 406, letzter Satz im ersten Abschnitt: Der Satz: «Diese Diskrepanz ... erfüllt sind.» ist zu ersetzen durch: «C. J. GALLAGHER *et al.* (private Mitteilung) haben die Konversionselektronen beim Betazerfall von W^{187} in Re^{187} untersucht und für den 134 KeV-Übergang $(2,6 \pm 1,3)\%$ E2 gefunden. Die von BEHREND und NEUERT gemachte Annahme über den Spin des 206 KeV-Niveaus ($3/2^+$) stimmt nicht mit derjenigen von GALLAGHER *et al.* ($9/2^-$) überein.»

HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMEN XXXII

INHALTSVERZEICHNIS — TABLE DES MATIÈRES

Fasciculus I

10. III. 1959

W. CZAJA: Über die Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Leitungsvorgänge in Halbleitern	1
G. A. BUSCH und R. KERN: Die magnetischen Eigenschaften der $A^{III}BV$ -Verbindungen	24
M-A. NICOLET: Über die Gültigkeitsgrenzen und die modellmässige Begründung des Ersatzschemas von Flächentransistoren	58
E. BALDINGER, H. BILGER und M-A. NICOLET: Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss und die Erzeugung von Gitterstörstellen in Flächen-transistoren	78

Fasciculus II

30. IV. 1959

C. JACCARD: Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace	89
N. GRÖGLER und H. STAUFFER: Eine besondere Thermoluminiszenz-Erscheinung	129
D. RUELLE: Analyticity of Wightman functions at completely space-like points	135
B. SERIN, E. A. LYNTON and J. GITTLEMAN: Critical Fields of Superconductive Hollow Cylinders in Transverse Magnetic Fields	138

Fasciculus III

30. VI. 1959

JEAN MÜLLER: Supraleitung in Mischkristallen des Vanadiums mit Übergangselementen	141
R. JAGGI und R. SOMMERHALDER: Hall-Effekt und Eigen-Hall-Effekt in Normal- und Supraleitern	167
WALTER BALTENSPERGER: Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Supraleiters und paramagnetischen Ionen	197
M. GRIBI, F. HEINRICH, H. LOELIGER, J. M. PICTET, A. RYTZ, H. WÄFFLER et M. WALTER: Étude des gerbes pénétrantes produites par les rayons cosmiques dans le lithium et observées avec une chambre de Wilson	213

Fasciculus IV

31. VIII. 1959

Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft . .	249
J. M. JAUCH and Y. YAMAGUCHI: Eine Bemerkung zum Pionen-Zerfall . .	251
J. M. JAUCH: Systeme von Observablen in der Quantenmechanik	252
E. C. G. STUECKELBERG: Field Quantisation and Time Reversal in Real Hilbert Space	254
H. RUEGG: Transformation mésonique et symétries des interactions élémentaires	256
D. FINKELSTEIN, J. M. JAUCH und D. SPEISER: Zur Frage der Ladungsquantisierung	258
G. JOYET: Détermination du pouvoir d'arrêt moyen et de l'énergie absorbée en milieu irradié	261
R. BALZER, H. KNOEPFEL, J. LANG, P. STOLL und W. WÖFLI: (n, γ)-Spektren von Jod, Caesium und Iridium	264
B. LOBKOWICZ und P. MARMIER: ($p, n\gamma$)-Reaktionen an Co^{59} und As^{75} . .	266
A. LIPPOLD, J. W. MÜLLER, H. H. STAUB und H. WINKLER: Absolutmessung zweier Fluoresonanzen	268
H.-J. GERBER, M. BRÜLLMANN, D. MEIER und P. SCHERRER: Streuung und Polarisierungseffekte von schnellen Neutronen an Deuteronen . .	270
J. SALADIN und P. MARMIER: Polarisation elastisch gestreuter Protonen von 4-MeV-Energie	272
J. DE BOER, M. MARTIN und P. MARMIER: Coulomb-Anregung deformierter ungerader Kerne	273
J. DYER, H. HECKMAN, F. M. SMITH, Y. EISENBERG, W. KOCH, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER und H. WINZELER: Interactions of Antiprotons in Nuclear Emulsion	273
C. PIRON, M. GAILLOUD et M. BIASUTTI: Section efficace de création directe de paires d'électrons par des électrons de 640 MeV	274
ROYAL R. MARSHALL and DAVID C. HESS: The Isotopic Compositions and Concentrations of Lead in Chondritic Stone Meteorites	276
CH. GFELLER, W. HERR, F. G. HOUTERMANS und H. OESCHGER: Cl^{36} in Meteoriten	277
G. FERRARA, D. LEDENT und H. STAUFFER: Blei-Isotopenverhältnisse sedimentärer Uranvorkommen in der Schweiz und in Italien	279
W. HERR, E. MERZ, J. GEISS, B. HIRT und F. G. HOUTERMANS: Isotopenanalysen des Osmiums aus Eisenmeteoriten und irdischen Proben . .	282
N. GRÖGLER und H. STAUFFER: Eine strahlungslos regenerierbare Thermolumineszenz-Erscheinung	284
J. SIERRO, R. LACROIX et K. A. MÜLLER: Structure hyperfine du spectre de résonance magnétique du chrome dans le rutile	286
P. DIEHL und I. GRÄNACHER: Lösungsmiteleinfluss auf die relative Lage der Ringprotonenresonanzlinien in aromatischen Molekülen	288
ROLAND LIST: Wachstum von Eis-Wassergemischen im Hagelversuchskanal	293
PH. CHOQUARD et J.-C. COURVOISIER: Remarques sur un modèle de transition solide-liquide de quelques métaux	296
E. FATUZZO: The Mechanism of the Reversal of the Spontaneous Polarization in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ Single Crystals	302
ALB. PERRIER: Magnétogalvanisme et Superconduction	303
L. BERGER: Conductivités électrique et calorifique du nickel dans un champ magnétique	306

J. L. OLSEN: Die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes in Aluminium zwischen $0,4^{\circ}$ K und $0,8^{\circ}$ K	310
J. L. OLSEN und P. WYDER: Vergleich der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit dünner Drähte	311
H. ROHRER: Anisotropie der Druckeffekte in Supraleitern	312
R. JAGGI und R. SOMMERHALDER: Eindringtiefmessung an supraleitenden Zinnfilmen	313
F. v. BALLMOOS: Zerstörung der Supraleitung in einem Hohlzylinder durch kreisförmige Strombelastung	314
E. BUCHER, G. BUSCH und J. MÜLLER: Supraleitung in Legierungen des Molybdäns mit Titan und Vanadium	318
L. RINDERER und F. HAENSSLER: Das Londonmodell stromdurchflossener Supraleiter und seine Verifikation mittels der Pulvermethode	320
F. HAENSSLER et L. RINDERER: Transfert de chaleur dans l'hélium superfluide	322
A. FISCH: Ein Strukturschema der Elektronenhülle	325
HENNING v. PHILIPSBORN und HANS STAUB: Ein Demonstrationsexperiment zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit	326
H. P. SCHLAEPI und H. P. LOUIS: Ein «Sampling Oszillograph» für $4 \cdot 10^{-10}$ sec Zeitauflösung	328
JEAN KERN et O. HUBER: Amélioration du Plateau des Compteurs G. M. à Remplissage Argon-Alcool	332
F. GRÜN und B. MARZETTA: Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten II	339

Fasciculus V

15. X. 1959

M. R. SCHAFFROTH: On the Foundations of Equilibrium Statistical Mechanics	349
L. SCHELLENBERG, E. BAUMGARTNER, P. HUBER und F. SEILER: Totaler Wirkungsquerschnitt von N^{15} und O^{18} für Neutronen im MeV-Energiebereich	357
J. DE BOER, M. MARTIN und P. MARMIER: Gammawinkelverteilungen bei elektrischer Anregung deformierter ug-Kerne	377
ALBERTO GALINDO TIXAIRE: Scattering Integral Equations in Hilbert Space	412
K. P. MEYER, P. SCHMID und P. HUBER: Absolut-Messung radioaktiver Quellstärken mit Hilfe einer Neugestaltung der Koinzidenzmethode	423

Fasciculus VI/VII

15. XII. 1959

Compte rendu de la réunion de la Société Suisse de Physique	445
P. CORNAZ et J. P. BOREL: Observation de la résonance nucléaire en champ faible dans les gaz	445
JEAN-PIERRE BOREL: Résonance paramagnétique dans le SiO	448
ALBERT L. PERRIER: Dans quelle mesure la magnétorésistance est-elle fonction de l'effet Hall?	449
ALBERT L. PERRIER: Méthode de fermetures multiples pour les mesures magnétogalvaniques transversales	451
D. RIVIER: Anomalie du tenseur de magnétorésistance relative électrique des ferromagnétiques	455
E. ASCHER: Remarques sur les substances ferromagnétiques à structure cristalline hexagonale	459

G. BUSCH, E. STEIGMEIER und E. WETTSTEIN: Wärmeleitfähigkeit von InSb	463
G. BUSCH und S. YUAN: Magnetische Suszeptibilität von InSb und InAs bei hohen Temperaturen	465
K. ANDRES: Messung des Temperaturkoeffizienten von Kontaktpotentialen	467
B. LÜTHI: Die Fermifläche von Aluminium	470
F. HERLACH, H. GRÄNICHNER und D. ITSCHNER: Untersuchungen von Alkalijodaten	473
H. GRÄNICHNER, U. HELG und R. SCHÄR: Eine Röntgenkamera für sehr tiefe Temperaturen	474
L. CHOLLET et J. ROSSEL: Mobilité électronique dans AgBr	476
D. CHAUVY et J. ROSSEL: Spectre de luminescence de CsI	481
R. JAGGI und C. SCHÜLER: Koerzitivkraft reiner, im Höchstvakuum aufgedampfter Eisenschichten	486
H. J. OUEY: La mesure de flux très faibles dans les couches magnétiques minces	487
M. VENUGOPALAN: Optical Inversion of the Joshi Effect	491
R. FAVRE: Compteurs d'Impulsions transistorisés, circuits annexes et dérivés	498
J. P. DENTAN: Influence du pH et de la température sur la distorsion des traces dans les émulsions photographiques nucléaires	506
CL. BOVET: Emulsions nucléaires: étude et fabrication d'une cible hétérogène	507
M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER, D. MEIER und P. SCHERRER: Streuung und Polarisierungseffekte von 3,27-MeV-Neutronen an Deuteronen	511
W. KOCH, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER, and H. WINZELER: Decay mode and Lifetime of Σ^+ in emulsions and some remarks about the Σ^+ -lifetime	549
J. DYER, H. H. HECKMANN, F. M. SMITH, Y. EICHENBERGER, W. KOCH, M. NIKOLIĆ, M. SCHNEEBERGER, and H. WINZELER: Interactions of Antiprotons in Nuclear Emulsion	559
G. BUSCH et P. JUNOD: Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag_2S , Ag_2Se , Cu_2Se	567
G. BUSCH et P. JUNOD: Zones de Brillouin, liaisons chimiques et mode de conduction de Ag_2S et Ag_2Se	601
F. HÜLLIGER: Über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit von Verbindungen mit Übergangselementen	615
W. RUPPEL: A CdS Analog Triode	655
Corrigenda	658
Inhaltsverzeichnis	659
Autorenregister	663

HELVETICA PHYSICA ACTA

VOLUMEN XXXII

AUTORENREGISTER — TABLE DES AUTEURS

A

ANDRES, K., 467
ASCHER, E., 459

B

BALDINGER, A., BILGER, H., und
NICOLET, M.-A., 78
BALLMOOS, F. v., 314
BALTENSPERGER, W., 197
BALZER, R., KNOEPFEL, H., LANG, J.,
STOLL, P., und WÖLFELI, W., 264
BAUMGARTNER, E., v. SCHELLEN-
BERG, L., 357
BERGER, L., 306
Bericht über die Tagung der
Schweizerischen Physikalischen
Gesellschaft, 273
BIASUTTI, M., v. PIRON, C., 274
BILGER, A., v. BALDINGER, A., 78
BOER, J. DE, MARTIN, M., und
MARMIER, P., 273
BOER, J. DE, MARTIN, M., und
MARMIER, P., 377
BOREL, J. P., v. CORNAZ, P., 445
BOREL, J. P., 448
BOVET, CL., 507
BRÜLLMANN, M., v. GERBER, H.-J., 270
BRÜLLMANN, M., GERBER, H.-J.,
MEIER, D., und SCHERRER, P., 511
BUCHER, E., BUSCH, G., und
MÜLLER, J., 318
BUSCH, G. A., und KERN, R., 24
BUSCH, G., v. BUCHER, E., 318

BUSCH, G., STEIGMEIER, E., und
WETTSTEIN, E., 463
BUSCH, G., und YUAN, S., 465
BUSCH, G., et JUNOD, P., 567
BUSCH, G., et JUNOD, P., 581

C

CHAUVY, D., et ROSSEL, J., 481
CHOLLET, L., et ROSSEL, J., 476
CHOQUARD, PH., et COURVOISIER, J.-C.,
296
Compte rendu de la réunion de la
Société Suisse de Physique, 445
CORNAZ, P., et BOREL, J. P., 445
COURVOISIER, J.-C., v. CHOQUARD, PH.,
296
CZAJA, W., 1

D

DENTAN, J. P., 506
DIEHL, P., und GRÄNACHER, I., 288
DYER, J., HECKMANN, H., SMITH, F. M.,
EISENBERG, Y., KOCH, W.,
NIKOLIĆ, M., SCHNEEBERGER, M.,
and WINZELER, H., 273
DYER, J., HECKMANN, H. H.,
SMITH, F. M., EICHENBERGER, J.,
KOCH, W., NIKOLIĆ, M., SCHNEE-
BERGER, M., and WINZELER, H., 559

E

EICHENBERGER, J., v. DYER, J., 559
EISENBERG, Y., v. DYER, J., 273

F

- FATUZZO, E., 302
 FAVRE, R., 498
 FERRARA, G., LEDENT, D., und
 STAUFFER, H., 279
 FINKELSTEIN, D., JAUCH, J. M., und
 SPEISER, D., 258
 FISCH, A., 325

G

- GAILLOUD, M., v. PIRON, C., 274
 GEISS, J., v. HERR, W., 282
 GERBER, H.-J., BRÜLLMANN, M.,
 MEIER, D., und SCHERRER, P., 270
 GERBER, H. J., v. BRÜLLMANN, M., 511
 GFELLER, CH., HERR, W., HOUTER-
 MANS, F. G., und OESCHGER, H., 277
 GITTLEMAN, J., v. SERIN, B., 138
 GRÄNACHER, I., v. DIEHL, P., 288
 GRÄNICH, H., v. HERLACH, F., 473
 GRÄNICH, H., HELG, U., und
 SCHÄR, R., 474
 GRIBI, M., HEINRICH, F., LOELIGER, H.,
 PICTET, J. M., RYTZ, A.,
 WÄFFLER, H., et WALTER, M., 213
 GRÖGLER, N., und STAUFFER, H., 129
 GRÖGLER, N., und STAUFFER, H., 284
 GRÜN, F., und MARZETTA, B., 329

H

- HAENSSLER, F., v. RINDERER, L., 320
 HAENSSLER, F., et RINDERER, L., 322
 HECKMANN, H. H., v. DYER, J., 273,
 559
 HEINRICH, F., v. GRIBI, M., 213
 HELG, U., v. GRÄNICH, H., 474
 HERR, W., v. GFELLER, CH., 277
 HERR, W., MERZ, E., GEISS, J.,
 HIRT, B., und HOUTERMANS, F. G.,
 282
 HESS, D. C., v. MARSHALL, R. R., 276
 HULLIGER, F., 615
 HERLACH, F., GRÄNICH, H., und
 ITSCHNER, D., 473
 HIRT, B., v. HERR, W., 282
 HOUTERMANS, F. G., v. GFELLER, CH.,
 277
 HOUTERMANS, F. G., v. HERR, W., 282

- HUBER, O., v. KERN, J., 332
 HUBER, P., v. SCHELLENBERG, L., 357
 HUBER, P., v. MEYER, K. P., 423

I

- ITSCHNER, D., v. HERLACH, F., 473

J

- JACCARD, C., 89
 JAGGI, R., und SOMMERHALDER, R., 167
 JAGGI, R., und SOMMERHALDER, R., 313
 JAGGI, R., und SCHÜLER, C., 486
 JAUCH, J. M., und YAMAGUCHI, Y., 251
 JAUCH, J. M., 252
 JAUCH, J. M., v. FINKELSTEIN, D., 258
 JOYET, G., 261
 JUNOD, P., v. BUSCH, G., 567, 581

K

- KERN, J., et HUBER, O., 332
 KERN, R., v. BUSCH, G. A. 24
 KNOEPFEL, H., v. BALZER, R., 264
 KOCH, W., v. DYER, J., 273
 KOCH, W., NIKOLIĆ, M., SCHNEE-
 BERGER, M., and WINZELER, H., 549
 KOCH, W., v. DYER, J., 559

L

- LACROIX, R., v. SIERRO, J., 286
 LANG, J., v. BALZER, R., 264
 LEDENT, D., v. FERRARA, G., 279
 LIPPOLD, A., MÜLLER, J. W.,
 STAUB, H. H., und WINKLER, H., 268
 LIST, R., 293
 LOBKOWICZ, B., und MARMIER, P., 266
 LOELIGER, H., v. GRIBI, M., 213
 LOUIS, H. P., v. SCHLAEPI, H. P., 328
 LÜTHI, B., 470
 LYNTON, E. A., v. SERIN, B., 138

M

- MARMIER, P., v. LOBKOWICZ, B., 266
 MARMIER, P., v. SALADIN, J., 272
 MARMIER, P., v. BOER, J. DE, 273, 377
 MARSHALL, R. R., and HESS, D. C., 276
 MARTIN, M., v. BOER, J. DE, 273, 377
 MARZETTA, B., v. GRÜN, F., 329

MEIER, D., v. GERBER, H.-J., 270
 MEIER, D., v. BRÜLLMANN, M., 511
 MERZ, W., v. HERR, W., 282
 MEYER, K. P., SCHMID, P., und
 HUBER, P., 423
 MÜLLER, J., 141
 MÜLLER, J. W., v. LIPPOLD, A., 268
 MÜLLER, J., v. BUCHER, E., 318
 MULLER, K. A., v. SIERRO, J., 286

N

NICOLET, M.-A., 58
 NICOLET, M.-A., v. BALDINGER, A., 78
 NIKOLIĆ, M., v. DYER, J., 273
 NIKOLIĆ, M., v. KOCH, W., 549
 NIKOLIĆ, M., v. DYER, J., 559

O

OESCHGER, H., v. GFELLER, CH., 277
 OGUEY, H. J., 487
 OLSEN, J. L., 310
 OLSEN, J. L., und WYDER, P., 311

P

PERRIER, A., 303
 PERRIER, A. L., 449, 451
 PHILIPSBORN, H. v., und STAUB, H., 326
 PICTET, J. M., v. GRIBI, M., 213
 PIRON, C., GAILLOUD, M.,
 et BIASUTTI, M., 274

R

RINDERER, L., und HAENSSLER, F., 320
 RINDERER, L., v. HAENSSLER, F., 322
 RIVIER, D., 445
 ROHRER, H., 312
 ROSSEL, J., v. CHOLLET, L., 476
 ROSSEL, J., v. CHAUVY, D., 481
 RUEGG, H., 256
 RUELLE, D., 135
 RUPPEL, W., 655
 RYTZ, A., v. GRIBI, M., 213

S

SALADIN, J., und MARMIER, P., 272
 SCHAFFROTH, M. R., 349
 SCHÄR, R., v. GRÄNICH, H., 474

SCELLENBERG, L., BAUMGARTNER, E.,
 HUBER, P., und SEILER, F., 357
 SCHERRER, P., v. GERBER, H.-J., 270
 SCHERRER, P., v. BRÜLLMANN, M., 511
 SCHLAEPI, H. P., und LOUIS, H. P., 328
 SCHMID, P., v. MEYER, K. P., 423
 SCHNEEBERGER, M., v. DYER, J., 273
 SCHNEEBERGER, M., v. KOCH, W., 549
 SCHNEEBERGER, M., v. DYER, J., 559
 SCHÜLER, C., v. JAGGI, R., 486
 SEILER, F., v. SCHELLENBERG, L., 357
 SERIN, B., LYNTON, E. A., and
 GITTLEMAN, J., 138
 SIERRO, J., LACROIX, R., et
 MULLER, K. A., 286
 SMITH, F. M., v. DYER, J., 273, 559
 SOMMERHALDER, R., v. JAGGI, R., 167
 SOMMERHALDER, R., v. JAGGI, R., 313
 SPEISER, D., v. FINKELSTEIN, D., 258
 STAUB, H. H., v. LIPPOLD, A., 268
 STAUB, H., v. PHILIPSBORN, H. v., 326
 STAUFFER, H., v. GRÖGLER, N., 129
 STAUFFER, H., v. FERRARA, G., 279
 STAUFFER, H., v. GRÖGLER, N., 284
 STEIGMEIER, E., v. BUSCH, G., 463
 STOLL, P., v. BALZER, R., 264
 STUECKELBERG, E. C. G., 254

T

TIXAIRE, A. G., 412

V

VENUGOPALAN, M., 491

W

WALTER, M., v. GRIBI, M., 213
 WÄFFLER, H., v. GRIBI, M., 213
 WETTSTEIN, E., v. BUSCH, G., 463
 WINKLER, H., v. LIPPOLD, A., 268
 WINZELER, H., v. DYER, J., 273
 WINZELER, H. v. KOCH, W., 549
 WINZELER, H., v. DYER, J., 559
 WÖFLI, W., v. BALZER, R., 264
 WYDER, P., v. OLSEN, J. L., 311

Y

YAMAGUCHI, Y., v. JAUCH, J. M., 251
 YUAN, S., v. BUSCH, G., 465

